UNIDADE 1. UNIDADES DE MEDIDAS SI , PREFIXOS E SUAS TRANSFORMAÇÕES, COMPOSIÇÃO PERCENTUAL DOS ELEMENTOS NOS COMPOSTOS.

1.1 UNIDADES DE MEDIDAS SI , PREFIXOS E SUAS TRANSFORMAÇÕES

Medimos alguma coisa, quando a comparamos com algum padrão. Os padrões que usamos são os adotados pelo **Sistema Internacional de Unidades** (**SI**). Por exemplo, o segundo (s) é a unidade padrão da medida de tempo; o quilograma (kg) a unidade padrão de massa, kelvin (K) a unidade de temperatura termodinâmica e o metro a do comprimento. Podemos compor unidades menores que as do SI (muito apropriadas para estudos em biologia) adicionando-se **prefixos**, como os mostrados na tabela 1.

Tabela 1. Representação de algumas das grandezas mais comuns de acordo com o SI (1a) e indicação de alguns prefixos destas unidades (1b). Adaptada dos sítios da internet: http://pt.wikipedia.org/wiki/SistemaInternacionaldeUnidades·.

Grandeza	Unidade	Símbolo
Comprimento	metro	m
Massa	quilograma	kg
Tempo	segundo	s
Corrente elétrica	ampère	A
Temperatura termodinâmica	kelvin	K
Quantidade de matéria	mol	mol

1a

Fator	Prefixo	Aportuguesado	Símbolo
10^{-1}	deci	deci	d
10^{-2}	centi	centi	c
10^{-3}	milli	**mili**	m
10^{-6}	micro	micro	μ
10^{-9}	nano	nano	n
10^{-12}	pico	pico	p
10^{-15}	femto	femto	f
10^{-18}	atto	atto	a
10^{-21}	zepto	zepto	z
10^{-24}	yocto	yocto	y

1b

Por exemplo, o milímetro (mm) é = 10^{-3} metro (unidade de comprimento), sendo 1000 vezes menor do que ele ou 0,001m. O micrometro (μm) é 1000

vezes menor que o milímetro (10^{-3} mm) ou um milhão de vezes menor que o metro (10^{-6} m) ou 0,000001m!

Podemos ver os micróbios com o auxílio de um microscópio óptico, como as bactérias (veja a figura1). Mas existem coisas menores ainda que as bactérias e devemos então usar escalas menores como o nanômetro (nm), igual a 10^{-9}m, que é ainda 1000 vezes menor que o micrometro e um trilhão de vezes menor que o metro. Um vírus pode ser visto com microscopia eletrônica e mede aproximadamente 100nm ou 0,000000001m!

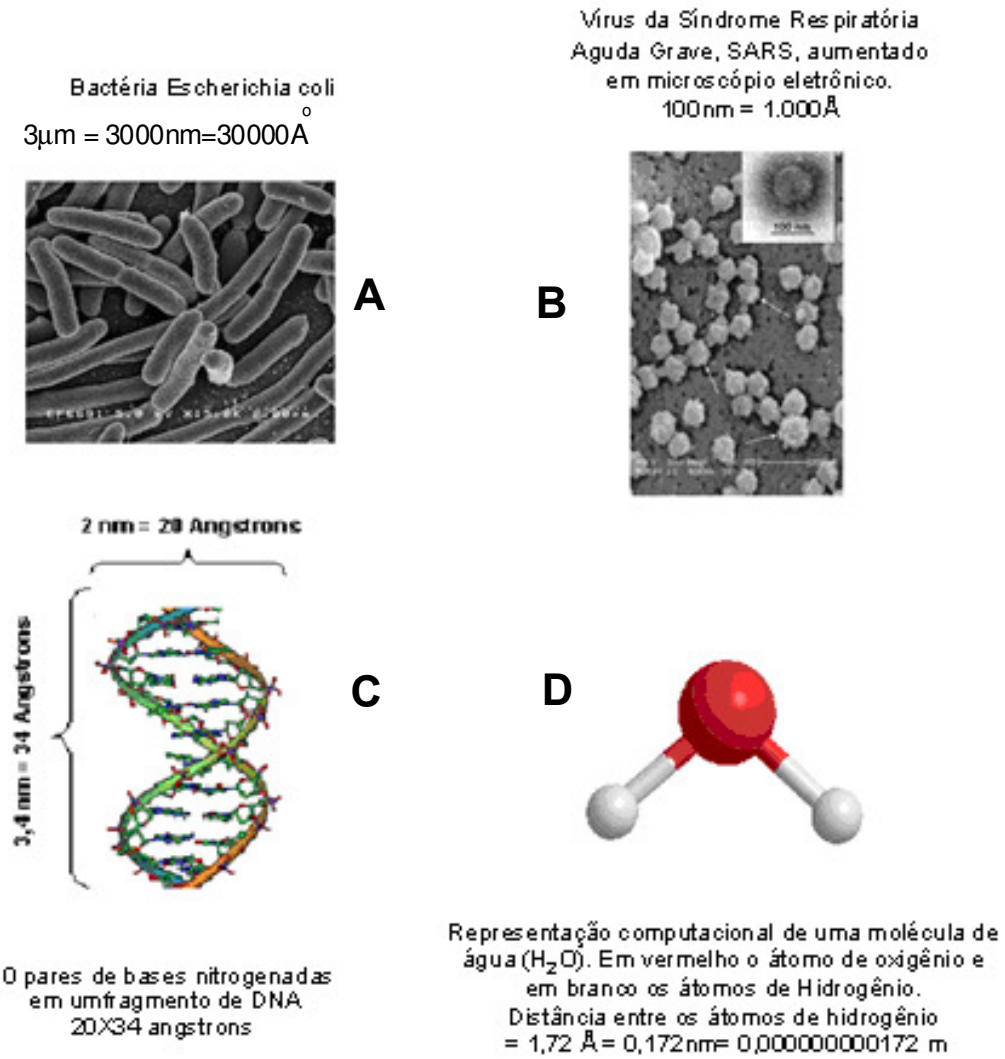


Figura 1. Fotos da bactéria *E.coli* (A) e do vírus causador da SARS (B). Representações de um fragmento do DNA (C) e da molécula da água(D).

Hoje em dia, fala-se muito de nanotecnologia, mas o que isto significa? Na verdade, quando conseguimos construir máquinas, chips de computadores, e até moléculas em escala nanométrica (1nm=10^{-9} m ou 0,000000001 m), estamos entrando no mundo da **nanotecnologia** (veja uma escala de unidades de medidas na figura 2).

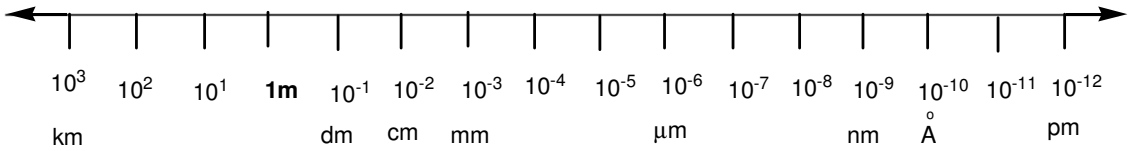


Figura 2. Unidade de escala de medidas.

Uma unidade usual para "medir" átomos é o Angstron (Å) que é igual a 10^{-10} m. Então, 1 nanômetro é igual a 10 Å! "Caramba"! A atomística trabalha em escalas de comprimento 10 vezes menores que as escalas da nanotecnologia! Esta unidade é tão pequena, que não podemos ver diretamente os átomos. Somente recentemente, pudemos indiretamente "ver" a densidade eletrônica dos átomos com o auxílio da microscopia de tunelamento. Pesquise este assunto em um site da internet como o www.google.com e debata isto com colegas e professores.

Exercício 1.1. Com auxílio de uma régua, meça a área da figura ampliada do circuito integrado mostrado na figura 3 e estime a área do circuito nanométrico verdadeiro.

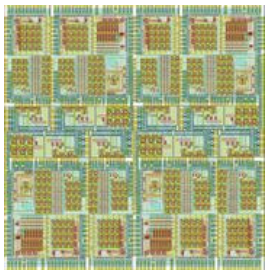


Figura 3. Um circuito integrado ampliado 2400 vezes (http://pt.wikipedia.Org/wiki/Nanotecnologia)

Existem outros prefixos para macro escala como o mega (M) 10^6, o giga (G) 10^9, o tera (T)10^{12} entre outros. Estes prefixos são úteis na informática (processador de 2,4 GHz = 2,4 X 10^9 Hz, mas não muito úteis em medições biológicas.

A unidade de **volume** do SI é o m^3, mas esta unidade é muito grande para ser usada em química e biologia (1m^3 é igual a 1000cm^3=1000L, uma caixa d'água!) e o litro (L) é muito mais usado.

DENSIDADE

Uma **propriedade física** muito importante da matéria (elementos, substâncias, partículas) é a **densidade**. A densidade de uma **matéria** é a relação entre a massa desta matéria em uma quantidade definida de volume.

$$\mathbf{d = m/V}$$

m= massa em g
v = volume em mL
d = densidade em g/mL

Por exemplo, existe 1,0 g de massa de água em cada mililitro de volume (mL, 10^{-3}L ou 0,001L) e sua densidade é 1g/mL. Entretanto, o clorofórmio ($CHCl_3$) é mais denso que a água e 1,5 g de massa de clorofórmio ocupa 1mL. Já o hexano (um hidrocarboneto líquido muito usado em laboratórios como solventes de reação, de fórmula molecular C_6H_{14}) é menos denso que a água e 1 mL de hexano tem 0,67g de massa.

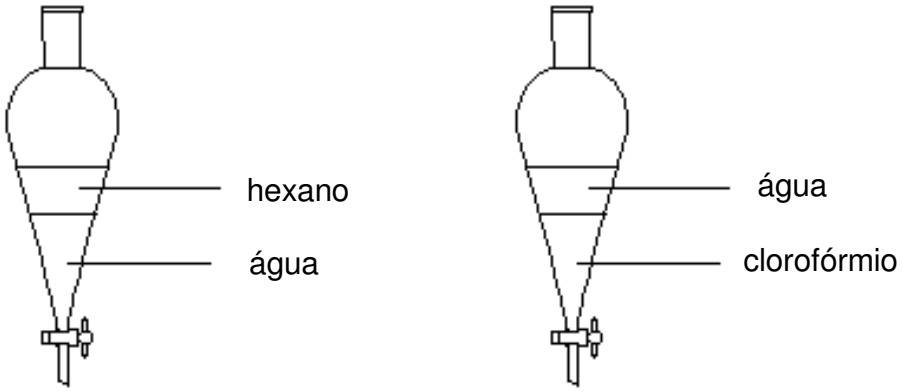
Exercício resolvido 1.2.

O que é mais fácil de transportar: um tambor contendo 20L de clorofórmio ou de hexano? Calcule as massas destes tambores, considerando que o tambor vazio tem massa = 0,5kg.

Resolução:

1L=1000mL, então 20L = 20X1000=20000mL.
Como 1g de água ocupa 1 mL, então 20000mL de água medem 20000g de massa ou 20kg. O tambor de 0,5kg+20 kg de água medem 20,5kg de massa. Como 1,5g de clorofórmio ocupa 1mL, então 20000mL de clorofórmio mede 20000X1,5=30000g ou 30kg de massa de $CHCl_3$. Como o tambor mede 0,5kg de massa, temos o total de massa (clorofórmio+tambor) igual a 30,5kg. Como 0,67g de hexano ocupa 1mL, então 20000mL de hexano mede 20000 X 0,67=134000g ou 13,4kg de hexano. Com o tambor de 0,5kg, temos 13,9 kg de massa total. Transportar o tambor contendo hexano é mais fácil que o tambor contendo clorofórmio.

Uma vez que a água é mais densa que o hexano e não se dissolve com ela á água ficara na fase inferior a do hexano em uma mistura heterogênea destes dois líquidos. Por outro lado, a água é menos densa que o clorofórmio e ficará na fase superior em uma mistura heterogênea destes dois líquidos. Na figura 4 representam-se estas misturas em funis de separação.



Misturas heterogêneas de líquidos

Figura 4. Misturas heterogêneas de líquidos incolores. $d_{água}$= 1g/mL; $d_{clorofórmio}$= 1,5g/mL; d_{hexano}=0,67g/mL.

EXERCÍCIOS DE FIXAÇÃO 1.1

1- Quantos mililitros de soro fisiológico existem em um frasco de 0,5 Litros?
2- Quantos miligramas de vitamina C existem em um comprimido de 1g?
3- Quanto mede uma cobaia (mamífero para estudos biológicos) em dm e kg de 22 cm de comprimento e 320g de massa?
4- Quantos pm (picômetros) e nm (nanômetros) medem uma molécula linear de 6Å de comprimento?
5- Quantos Joules (J, a unidade SI de energia) existem em 2,4 kJ?
6- Uma barra de cereal dietética fornece aproximadamente 80 kcal de energia para o seu consumidor. Quantas cal existe nesta barra? Se 1 kcal = 4,18 kJ, quantos kJ existe nesta barra de cereal? Quantas barras de cereal em um dia devemos comer para completarmos uma alimentação diária de 2500kcal.
7- Qual seria o volume necessário de clorofórmio ($CHCl_3$) para medirmos 5,0g de $CHCl_3$? Dado. $d_{clorofórmio}$ =1,492g/mL.

TEMPERATURA TERMODINÂMICA

A menor **temperatura** que teoricamente poderia existir no universo é de 0 **kelvin** (0K) ou **zero absoluto** e por este motivo esta é a escala de temperatura termodinâmica oficial do SI. A unidade para temperatura mais usual aqui no Brasil (e em todo o mundo, fora os EUA) é o grau Celsius (^oC). Para converter kelvin em graus Celsius usamos a fórmula: $^oC = K-273$ (o valor exato do zero absoluto é de - 273,15 ^oC, mas podemos aproximar este valor para -273 ^oC). Por exemplo, a temperatura do corpo humano é de aproximadamente 36,5 ^oC ou 36,5= K-273, logo 36,5+273 = K ou 309,5K .

Exercício resolvido 1.2.

Converta as seguintes unidades de temperatura: (a) 40^oC (febre em humanos) = ? K (b) 25^oC (temperatura ambiente) = ? K (c) 100^oC (ponto de

ebulição da água) = ? K (d) 0^{o}C (ponto de congelamento ou fusão da água) (e) Zero absoluto = ? ^{o}C (f) 1337,33 K (ponto de fusão do ouro) = ? ^{o}C

Respostas: 313K; 298K; 373K; 273K; -273^{o}C; 1064,18 ºC.

UNIDADE DE MATÉRIA

A unidade SI para **quantidade de matéria** é o **mol**. Por definição, **um mol de qualquer coisa (átomos, moléculas, partículas) tem o mesmo número de partículas que estão contidas em 12g de átomos de carbono** (do **isótopo** 12 do carbono, o mais abundante na Terra). O número de massas do carbono é 12 unidades de massa atômica (u.m.a.) e o átomo de hidrogênio tem 1 u.m.a., sendo que 1 mol de átomos de hidrogênio pesa 1g. Outros **átomos** abundantes fundamentais para a vida na terra são os de: oxigênio (16 u.m.a.), nitrogênio (14 u.m.a.), fósforo (31 u.m.a.) e o enxofre (32 u.m.a.). Representamos estes elementos (átomos) e seus números médios das suas massas da seguinte forma: ^{12}C, ^{1}H, ^{16}O, ^{14}N, ^{31}P e ^{32}S.

Métodos físicos acurados foram usados para determinar a quantidade de matéria contida em 1 mol, sendo = **6,02 x 10^{23} partículas** (com 3 algarismos significativos) ou exatamente 602214199000000000000000 partículas!

O átomo é realmente minúsculo quando comparado com coisas usuais em nossa vida, pois se tivermos 1mol de bananas de 100g em média de massa, teríamos 100g por banana x 6,02214199 x 10^{23} bananas ou 602214199000000000000000000 g de bananas ou 6,02 x 10^{25}g de bananas! Como a massa do nosso planeta Terra é de 5,9742 × 10^{26}g, um mol hipotético de bananas de 100g, teria a massa aproximadamente 10 vezes menor que a Terra!

Uma **molécula** de água H_2O terá uma **massa molar** de [1(2 átomos de hidrogênio)x2] +16(1 átomo de oxigênio) = 18g de água e terá 6,02 x10^{23} moléculas de água. 1 mol do biogás metano (CH_4), usado em cilindros, como combustível para automóveis, pesa (1x12)+4=16g de metano. Já o butano (C_4H_{10}), gás usado na cozinha em botijões, pesa (4x12)+10=58g.

Outra substância muito comum é o cloreto de sódio (NaCl), o sal que usamos para temperar nossas comidas (ótimo para churrasco!). Observando

uma **tabela periódica dos elementos** (consulte a tabela periódica no final do capítulo deste capítulo) verificamos que ^{23}Na e ^{35}Cl e 1 mol de NaCl pesa 58g (23g de átomos de Na+35g de átomos de Cl= 58g de NaCl). Assim em 1 kg de sal de cozinha existe aproximadamente 1000g/58g=17mols do sal.

EXERCÍCIOS DE FIXAÇÃO

1.3.Quantos mols de glicose (fórmula molecular=$C_6H_{12}O_6$) existem em 1kg de glicose? Quantas moléculas existem nesta quantidade de glicose?

1.4.A sacarose é o açúcar comum de mesa, obtido no Brasil a partir da cana-de-açúcar. A sua fórmula molecular é $C_{12}H_{22}O_{11}$. Qual é a massa de 100mols de sacarose? Quantas moléculas de sacarose existem nesta quantidade?

1.5.Quantos mols (estimados) de água existem em uma piscina cheia, medindo 10m x 5m x 1,5m? Quantas moléculas estão ali presentes (considere que existe somente água pura na piscina, o que não é verdade).

1.6.Calcule a massa molar das seguintes substâncias: (a) éter dietílico, usado para a assepsia de feridas ($C_4H_{10}O$), (b) acetona, usada para remover esmalte de unhas (C_3H_6O), (c) glicerina, usada nos “sabões glicerinados” ($C_3H_8O_3$), (d) aspirina® ou ácido acetil salicílico (AAS), usado como analgésico, mas não é indicado para casos com suspeita de dengue, ($C_9H_8O_4$), (e) a zidovudina ou AZT, um anti-retroviral usado como um dos remédios no controle da SIDA, ($C_{10}H_{13}N_5O_4$).

1.2 COMPOSIÇÕES PERCENTUAIS DOS ELEMENTOS.

Conhecendo as massas atômicas e as massas molares dos compostos, podemos conhecer facilmente a **composição percentual** de um dado elemento em uma substância (composto). Este conhecimento é muito

importante para químicos, biólogos, agrônomos entre outros profissionais, para determinar,a quantidade percentual de um elemento, por exemplo, do nitrogênio (^{14}N) em um determinado fertilizante. Os **fertilizantes** (adubos) são compostos que visam suprir as deficiências em substâncias vitais à sobrevivência dos vegetais, como o N, P entre outros. São aplicados na agricultura com o intuito de melhorar a produção. Vejamos logo um exemplo prático!

Exercício resolvido 1.3.
Qual a percentagem (composição percentual) dos elementos Na, N e O no fertilizante "salitre do Chile" (nitrato de sódio, $NaNO_3$)? Qual a % de massa de N existente em 1tonelada (1000 kg) deste fertilizante?

Resolução.

Consultando a tabela periódica dos elementos, observa-se que as massas molares destes elementos são: Na = 22,9898g/mol; N = 14,0047 g/mol; ^{16}O=15,9994g/mol. A massa molar de $NaNO_3$ = 22,9898 + 14,0047 + (15,9994x3) = 84,9927g/mol. Usando simplesmente a regra de três, temos:

% Na

84,9927g de $NaNO_3$----------100% composto
22,9898g de Na ----------x% de sódio no composto

84,9927.x = 22,9898.100 ; x = 2298,98/84,9927=27,0491% de Na

% N

84,9927g de $NaNO_3$----------100% composto
14,0047g de N ----------x% de nitrogênio no composto

84,9927.x = 14,0047.100 ; x = 1400,47/84,9927=16,4775% de N

% O (note que existem 3 moles e O em $NaNO_3$!)

85,9927g de $NaNO_3$----------100% composto
47,9982g de O ----------x% de sódio no composto

84,9927.x = 47,9982.100 ; x = 4799,82/84,9927=56,4733% de O

Como a composição e por cento (percentagem), em 100g de $NaNO_3$ existem 16,4775g de N e em 1000 kg (1 t) de $NaNO_3$ existem 164,775kg de N ou 164,8kg de N.

Exercício resolvido 1.4.
Qual é o adubo mais "rico" em nitrogênio: o "salitre do Chile" ou o nitrato de amônio, NH_4NO_3?

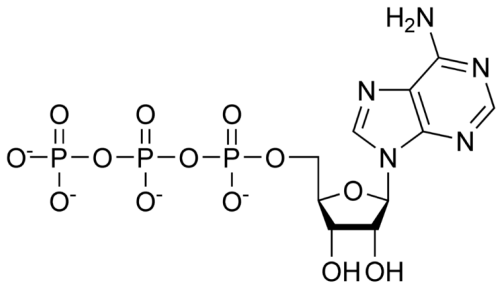
Resolução: como o problema é apenas comparativo, podem-se usar as massas aproximadas. A massa molar de NH_4NO_3 = [14+(1x4)]+ 14+(16x3)]=80g /mol. Como temos 2 mols de N por mol de NH_4NO_3; %N = (28/80)x100 aproximadamente 35%, que é mais que o dobro da percentagem de N no salitre do Chile.

EXERCÍCIOS DE FIXAÇÃO:
1.7.calcule a composição percentual do carbono nos seguintes compostos;
C_2H_6 (etano), C_2H_4(eteno), C_2H_2(etino), C_6H_6 (benzeno).

1.8.Em um comprimido de suplemento de sais minerais para gestantes (materna©) existe 250mg de Cálcio (Ca) na forma de $CaCO_3$. Qual a massa de Carbonato de cálcio existente neste comprimido?

1.9 Neste mesmo comprimido existem 25mg de Zn (na forma de ZnO). Quanto ZnO existe neste comprimido?

1.20. Trifosfato de adenosina, adenosina trifosfato ou simplesmente ATP, é um nucleotídeo responsável pelo armazenamento de energia em suas ligações químicas. Qual a composição percentual de C,H,N,O e P no ATP?



ATP fórmula molecular = $C_{10}H_{12}N_5O_{13}P_3$

UNIDADE 2. NOÇÃO DE ESTEQUIOMETRIA, DETERMINAÇÃO DA FÓRMULA EMPÍRICA E FORMULA MOLECULAR, REPRESENTAÇÃO DAS FÓRMULAS QUÍMICAS, RENDIMENTO DE REAÇÃO.

2.1 NOÇÃO DE ESTEQUIOMETRIA

De acordo com a **lei da conservação das massas** (ou lei de Lavoisier, descrita no ano de 1774, consultar http://pt.wikipedia.org/wiki/Conserva%C3%A7 %C3%A3o da massa), **se reações químicas ocorrem em um sistema fechado, a massa total (massa dos reagentes + massa dos produtos) não muda.** Então, para formarmos 1 mol de água (H_2O, 18g), necessitamos reagir 1 mol do gás hidrogênio (H_2, 2g) com 0,5 mols de gás oxigênio (1mol de O_2= 32g e 0,5mols de O_2=16g) de acordo com a reação: H_2 + 0,5 O_2 → H_2O ou $2H_2$ + O_2 → 2 H_2O. Assim, todos os átomos dos reagentes se transformam nos átomos dos produtos e nada é perdido.

COMBUSTÃO

A combustão é uma das reações químicas mais importantes para o fornecimento de energia. Por exemplo, a combustão do metano (o biogás das fermentações) em presença do oxigênio do ar pode ser representada como na figura 2.1

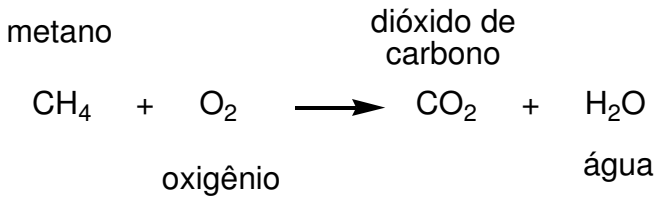


Figura 2.1 Equação química da combustão do metano não balanceada. Não respeita a Lei da conservação da massa.

Entretanto, notamos que o número de átomos dos reagentes não está igual aos dos produtos, pois existem 4 mols de átomos de hidrogênio nos reagentes e somente 2 mols de átomos nos produtos e temos 2 mols de

átomos de oxigênios nos reagentes e 3 mols de átomos de oxigênios nos produtos), o que é contra a lei da conservação das massas. Assim esta equação não está corretamente representada e deve se balanceada. **O estudo do balanceamento de equações químicas é denominado de estequiometria.**

Vamos apresentar o método mais simples de balancear equações químicas, que é o **método das tentativas**. Neste, vamos modificando o número de mols de cada molécula nos reagentes e nos produtos, até conseguir que a lei da conservação das massas seja respeitada.

Uma vez que existe 1mol de carbono no CH_4 e 1mol de carbono no CO_2, o número de carbonos já está balanceado e não é necessário escrever o número 1 (quando nenhum número é escrito está implícito que o número é 1) e continuamos a contar outros mols de átomos. Observamos que existe 4 mols de átomos de hidrogênio nos reagente e 2 mols de átomos de hidrogênio nos produtos. Para balancear, basta adicionar o número 2 antes da fórmula da água (equação a, figura 2.2), que representa que dois mols de água estão se formando na combustão do metano. Finalmente, somamos 4 mols de átomos de oxigênio nos produtos (2 mols de átomos de oxigênio na molécula do CO_2 + 2 mols de átomos de oxigênio nos dois mols de água). Para balancear, é necessário adicionar o número 2 na frente do O_2, que representa que 2 mols do gás oxigênio é consumido na combustão. Temos então a equação balanceada (equação b, figura 2.2).

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \quad \text{(a)}$$

$$\boxed{CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O} \quad \text{(b)}$$

equação balanceada

Figura 2.2. Método das tentativas para balancear a equação da combustão do metano.

Vejamos mais um exemplo, a equação de combustão do **etano** (C_2H_6). Como dica, iniciamos sempre balanceando os átomos de carbono. Existem 2

mols de átomos de carbono no etano e logicamente 2 mols de átomos de carbono ($2CO_2$) devem se formar, para que os carbonos fiquem balanceados (equação a, figura 2.3). Como existem 6 mols de átomos de H no etano, 2 mols de água são necessárias de serem formadas para balancearmos os átomos de hidrogênio (equação b, figura 2.3).

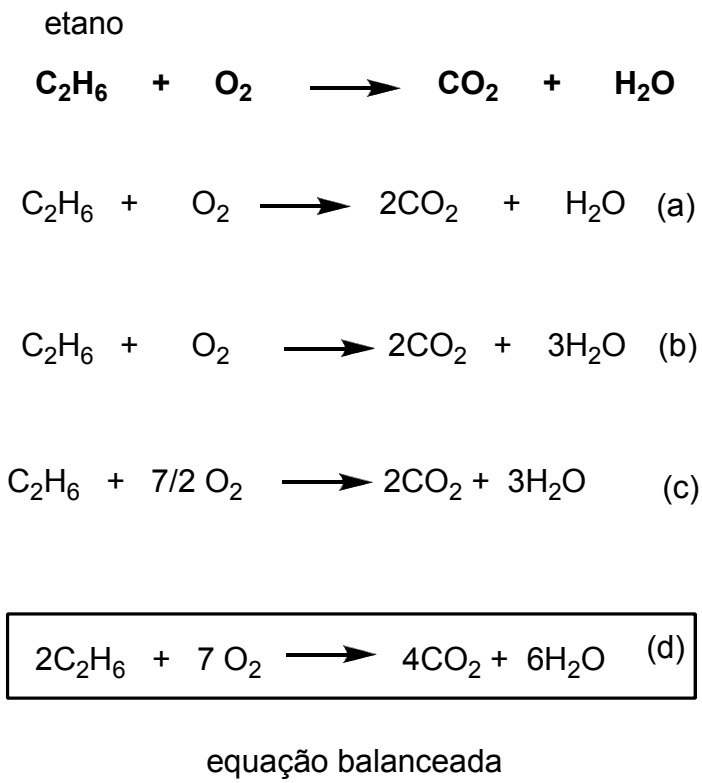


Figura 2.3. Método das tentativas para balancear a equação da combustão do etano.

Existem 7 mols de átomos de oxigênio nos produtos (4 mols de átomos de O em 2 moles de CO_2 + 3 mols de átomos de O em 3 mols de H_2O). Para balancearmos este número, temos que ter 7/2 (ou 3,5) mols do gás O_2 sendo consumidos na combustão (equação c, figura 2.3). Entretanto, os químicos preferem apresentar equações balanceadas onde todos os números de mols sejam valores **inteiros**. Assim, multiplicando por 2 todos os números de mols da equação c (figura 2.3), chegamos a equação corretamente balanceada d (figura 2.3). Esta equação nos informa, que para a combustão de 2 mols de

etano (60g de etano), necessitamos de 7 mols de oxigênio molecular (224g), para produzirmos 4 mols de dióxido de carbono (176g) e 6 mols de água (108g). Podemos facilmente conferir, que a massa dos reagentes (60+224=284g) é a mesma massa produzida na combustão (176+108=284g), estando esta equação de acordo com a lei da conservação das massas.

EXERCÍCIO DE FIXAÇÃO 2.1

Escreva a equação balanceada da queima (combustão) da glicose ($C_6H_{12}O_6$) e do octano (C_8H_{18}).

2.2. DETERMINAÇÃO DA FÓRMULA EMPÍRICA E FORMULA MOLECULAR

Além de gerar energia térmica (nas termoelétricas e nos fogões das residências) e energia mecânica (no movimento dos automóveis) a combustão tem uma aplicação muito importante em química, que é a determinação das fórmulas empíricas das substâncias puras. A **fórmula empírica** é uma expressão que representa a proporção mais simples entre os átomos presentes numa substância química. Esta pode coincidir ou não com a **fórmula molecular**, que indica o número real de mols de átomos presentes na molécula.

Por exemplo, a fórmula empírica do metano é igual à sua fórmula molecular (CH_4). Neste caso não podemos expressar CH_4 de forma mais simples que mantenha a proporção entre os átomos como números inteiros. Entretanto, o etano, cuja fórmula molecular é C_2H_6, pode ser escrito de forma mais simples, dividindo números de mols dos átomos por 2 e obtendo CH_3, que é a fórmula empírica do etano.

Note que o mérito desta fórmula é informar ao cientista que nesta molécula existem 3 mols de hidrogênio para cada mol de carbono. Entretanto, esta fórmula empírica corresponde as fórmulas moleculares de C_2H_6, C_6H_{18}, C_8H_{24} e de várias outras fórmulas moleculares múltiplas de CH_3, ou seja, $(CH_3)_n$ onde n=número inteiro. Conhecendo a fórmula empírica de um composto e sabendo a sua **massa molar**, podemos determinar a fórmula molecular. Assim, se determinamos que a fórmula empírica de um

hidrocarboneto (composto formado de somente carbonos e hidrogênios) é CH_3 e a massa molecular é de 30g/mol, este é o etano e sua fórmula molecular é C_2H_6.

Podemos determinar a fórmula empírica pela combustão de substâncias, medindo-se rigorosamente as massas do gás carbônico (CO_2) e da água (H_2O) que se formam (veja a figura 2.4). Note que todos os mols de carbono que se formam no dióxido de carbono (xCO_2) e os mols de hidrogênios que se formam na água (yH_2O), são oriundos do hidrocarboneto C_xH_y. Usa-se perclorato de lítio ($LiClO_4$) para "capturar" toda a massa de água no recipiente A e hidróxido de sódio (NaOH) no recipiente B para "capturar" todo o CO_2. Engenhoso! Medem-se exatamente as massas do recipiente A e B antes e depois da combustão de uma amostra de **massa conhecida**, podemos quantificar a massa de H_2O e CO_2 que se formam, e assim, determinarmos a **fórmula empírica** desta amostra. Vamos ver na seqüência, um exemplo para esclarecer bem este assunto.

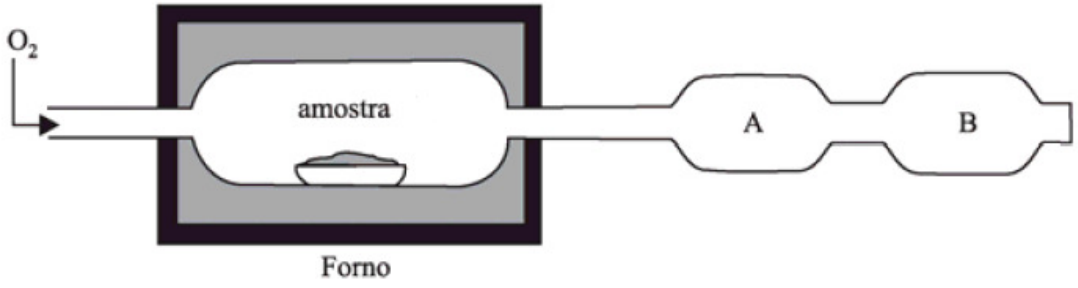


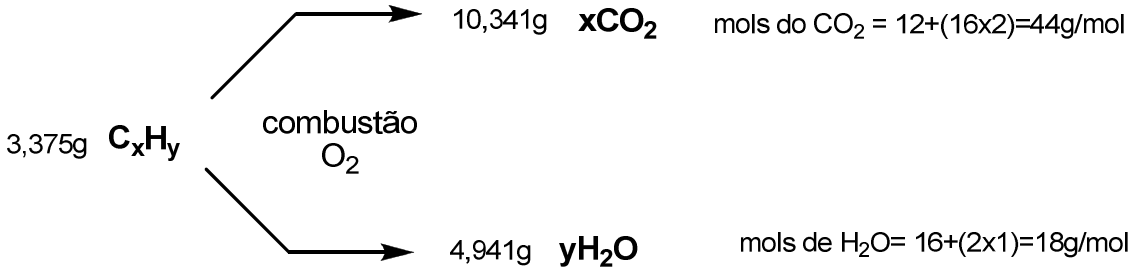
Figura 2.4. Esquematização de um aparelho para medir as massas dos produtos de combustão.

Exercício resolvido 2.1.

Quando 3,375 g de um hidrocarboneto líquido foi queimado (quando escrevermos "queimado" estamos representando a reação de combustão) em um forno como o da figura 2.4, foram determinados exatamente 10,341g de CO_2 no recipiente A e 4,941g de água no recipiente B. Qual a fórmula empírica deste hidrocarboneto? Quando este mesmo hidrocarboneto foi analisado em

um espectrômetro de massas, pode-se determinar a sua massa molar de 86 g/mol. Qual a fórmula molecular deste hidrocarboneto?

Resolução.



(a) cálculo do número de mols formado de CO_2

sendo n = número de mols de CO_2,

regra de três

44g----------1mol de CO_2 n. 44 = 1. 10,341 ou

10,341g-----n mols de CO_2 n = 10,341/44 = 0,235 mols de CO_2 formado

(b) cálculo do número de mols formado de H_2O:

sendo n^1 = número de mols de H_2O

regra de três

18g----------1mol de H_2O n^1. 18 = 1. 4,941 ou

4,941g-------n^1 mols de H_2O n^1 = 4,941/18 = 0,275 mols de H_2O formada

O número de mols de C no hidrocarboneto C_xH_y, tem que ser igual ao número de mols de CO_2 formado (note que 1mol de hidrocarboneto fornece 1 mols de dióxido de carbono!). Assim, determinamos no cálculo (a) que o número de mols de C em C_xH_y =0,235= número de mols de C no CO_2 . com o cálculo da letra (b) podemos determinar o número de mols de átomos de H que existem no hidrocarboneto C_xH_y, que deverá ser o dobro do número de mols de água que se forma (note que 1mol de hidrocarboneto fornece 2 mols de água!). Assim, o número de mols de H no hidrocarboneto é de 2 X 0,275= 0,550 mols. A relação entre os números de mols de átomos de H e C no hidrocarboneto é

de 0,550/0,235=2,34 e poderíamos escrever $C_1H_{2,34}$. Os químicos não usam estes números fracionários para mols em fórmulas e devemos multiplicar estes números até encontrar um valor mínimo que estes sejam **inteiros** (arredondado sem nenhuma casa decimal).

$C_1H_{2,34}$

vezes 2 = $C_2H_{4,58}$

vezes 3 = $C_3H_{7,02}$ = $\mathbf{C_3H_7}$

Então, a **fórmula empírica** deste hidrocarboneto é $\mathbf{C_3H_7}$.

Como escrevemos anteriormente, ela representa a **proporção mínima** entre os números de mols de átomos H e C no hidrocarboneto, mas não é obrigatoriamente igual a fórmula molecular. Como a massa molar medida no espectrofotômetro é aproximadamente 86g/mol e a massa molar de C_3H_7 é (3X12)+7= 43g/mol. A **fórmula molecular** deste hidrocarboneto é de 2XC_3H_7 = $\mathbf{C_6H_{14}}$.

Exercício resolvido 2.2.

Em um forno como o da figura 2.4, foi analisado por combustão 180g de amostra de uma substância pura, de peso molecular 90g/mol, que contém somente C, H e O. Detectou-se 36g de água e 176g de gás carbônico. Qual a fórmula empírica e molecular desta substância?

Resolução:

Como número de mols (n)= m(g)/mol(g/mol), temos:
nCO= 176g/44g/mol=4mols;
nH_2O=36g/18g/mol= 2 mols.
nC em $C_xH_yO_z$= nCO_2=4mols;
nH em $C_xH_yO_z$=2xnH_2O= 2x2=4mols.

Vamos calcular agora a massa de C e H existentes em $C_xH_yO_z$:

massa de C = 4molsx 12=48g de C em $C_xH_yO_z$

massa de H =4mols x 1=4g de H em $C_xH_yO_z$

Podemos calcular facilmente o peso de O em $C_xH_yO_z$ somando as massas de C e H e o que faltar para 180g é a massa de O.

massa de O em $C_xH_yO_z$ = 180g–(48g+4g)=128g de O ou 128g/16=8mols

A fórmula empírica é CHO_2 (45g/mol) e a fórmula molecular só pode ser $2(CHO_2)= C_2H_2O_4$ = 90g/mol

EXERCÍCIO DE FIXAÇÃO 2.2.

Em um aparelho de análise elementar moderno do tipo Analisador Elementar Flash EA 1112 CHNS-O (ver foto em http://www.sinc. com.br/images/produtos /thermo/Flash-ea-1112-cnh.jpg), analisou-se 0,956mg de mentol (óleo de forte odor de menta) que contém somente C, H e O. Detectou-se 2,69 mg de gás cabônico e 0,110mg de água. Qual a fórmula empírica?

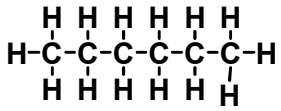
Consulte em www.google.com a estrutura do mentol e verifique se a fórmula empírica é igual ou diferente a fórmula molecular.

2.3 REPRESENTAÇÕES DAS FÓRMULAS QUÍMICAS

A fórmula molecular C_6H_{14} é de um hidrocarboneto de 6 carbonos e pode ser o **hexano** ou qualquer outro composto de mesma fórmula molecular. Compostos diferentes de mesma fórmula molecular são chamados de **isômeros**. Isômeros planos* de C_6H_{14} estão mostrados na figura 2.5, em **fórmulas de traços** (ou **estruturas de Kekule**) (cada traço representa 2 elétrons na estrutura de Lewis, que estudaremos na unidade 3).

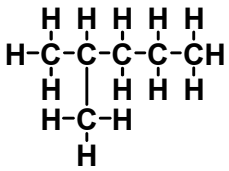
* consultem mais detalhes sobre isomeria plana no sítio da internet http://pt.wikipedia. org/wiki/Isomeria_plana

hexano



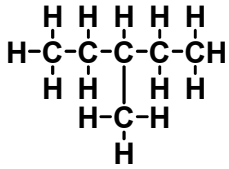
pf = - 95°C
pe= 68°C

2-metilpentano



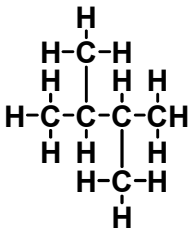
pf = - 153,7°C
pe= 60,3°C

3-metilpentano



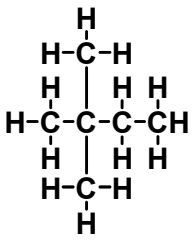
pf = - 118°C
pe= 63,3°C

2,3-dimetilbutano



pf = - 128,8°C
pe= 58°C

2,2-dimetilbutano



pf = - 98°C
pe= 49,7°C

Figura 2.5. Representação de fórmula de traços para isômeros do hexano.

Isômeros planos têm propriedades físicas diferentes, como o ponto de congelamento (ou de fusão, p.f.) e o e ponto de ebulição (p.e.). A determinação da estrutura plana do isômero pode ser feita com auxílio de um espectrômetro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ou de carbonos (veja foto de um dos mais modernos destes equipamentos em http://www.nmr.utmb.edu/images /Varian_NMR800.png)

2.4. RENDIMENTO DE REAÇÃO

Vamos estudar agora como obter o **rendimento teórico** e o **rendimento experimental** de uma dada reação química. Vejamos um exemplo bem

simples, da equação balanceada que representa a combustão do metano (figura 2.6).

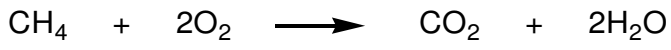


Figura 2.6. Equação química balanceada da combustão do metano.

Se queimarmos 1 mol de gás metano esperar-se-ia obter 1 mol de gás carbônico e 2 mols de água. Você deve lembrar-se das aulas do ensino médio, que **1 mol de um gás ideal nas CNTP tem 22,4L** (vamos estudar isto na unidade 7) deste gás, assim esperaríamos obter 22,4L de CO_2 e 36mL (ou 36g, pois $d_{água}$=1g/mL) de água. *O* **rendimento teórico é sempre de 100%** e é o que sempre gostaríamos de obter. Entretanto, se ao término da combustão, detecta-se a produção de 34mL de água, podemos dizer que a reação foi incompleta. Como 36mL de água representa o rendimento teórico de 100%, 34mL representa o **rendimento experimental**. Para calcularmos o rendimento experimental, usamos novamente a regra de três:

36mL----------100%

34mL----------x%

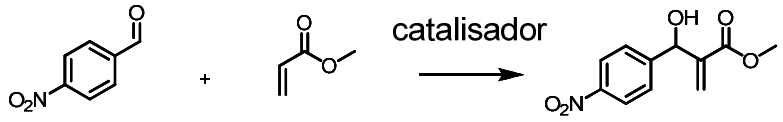
Logo, o **rendimento experimental** desta reação é de x%= 34x100/36= 94,444% ou 94,4% (usando 1 casa decimal)

Exercício resolvido 2.3.

A reação de 2g de acrilato de metila com 1,51g de *p*-nitrobenzaldeído, em presença de catalisador, leva a formação de 2,25g do produto escrito (na fórmula de linha) abaixo, sendo esta molécula é uma nova substância ativa contra vários tipos de parasitas causadores de doenças, como a Leishmaniose. Calcule o **rendimento teórico** e o **rendimento experimental** desta reação? Qual o **reagente limitante** desta reação?

Resolução.

p-nitrobenzaldeído acrilato de metila produto



$C_7H_5NO_3$ $C_4H_6O_2$ $C_{11}H_{11}NO_5$

151g/mol 86g/mol 237g/mol

(a) Calcule o número de mols (n) dos reagentes e dos produtos: n=m(g)/mol(g/mol), então $n_{C7H5NO3}$= 1,51/151= 0,01mol; n_{C4H6O2}= 2/86= 0,023mols. $n_{produto}$=2,25/237=0,0095mols.

Note que a equação já está balanceada e 0,01 mols de $C_7H_5NO_3$ reagem com 0,01 mols de $C_4H_6O_2$, fornecendo como **rendimento teórico** 0,01mols de produto. Como existe 0,023mols do reagente $C_4H_6O_2$, este reagente está em excesso! O excesso deste reagente não será reagido (0,023-0,001= 0,013mols) e está presente somente para favorecer o equilíbrio da reação.

Definimos como reagente limitante, o reagente que está presente em menor quantidade molar entre os reagentes e é com este reagente que efetuamos os cálculos dos rendimentos teóricos e experimentais. Neste caso, o reagente limitante é o $C_7H_5NO_3$.

(b) Cálculo da massa teórica que deveria se formar do produto. De acordo com a equação n = m/mol (n=número de mols e m= massa), temos que m=n x mol e $m_{\text{teórica do produto}}$= 0,001 x 237= 2,37g que representaria 100% de rendimento. Como se obteve 2,25g, o **rendimento experimental** (o real!!) é de:

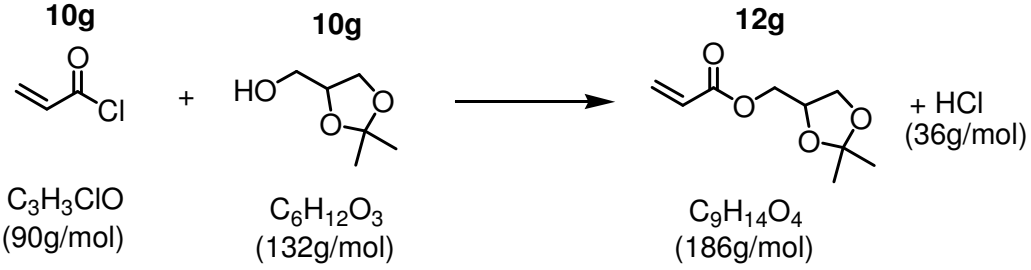
2,37g----------100% (rendimento teórico)

2,25g----------X% (rendimento real ou experimental)

2,25 x100/2,37= 94,9% ou 95%.

EXERCÍCIOS DE FIXAÇÃO 2.3.

A reação esquematizada abaixo é de uma esterificação. Quem é o reagente limitante? Calcule o rendimento teórico e o rendimento experimental para $C_9H_{14}O_4$ (o produto que nos é útil!).



C_3H_3ClO
(90g/mol)

$C_6H_{12}O_3$
(132g/mol)

$C_9H_{14}O_4$
(186g/mol)

UNIDADE 3. O ATOMO E AS LIGAÇÕES QUÍMICAS.

3.1 OS MODELOS ATÔMICOS ANTIGOS

Modelos atômicos são as "formas" que os cientistas **imaginam** para o átomo. São baseados em observações experimentais, lógica e muita criatividade. Um determinado modelo atômico é "aceito" pelos cientistas, até que outro modelo mais adequado aos fatos experimentais seja proposto.

3.1.1 **Modelo de Dalton** (John Dalton, 1766-1844, Inglaterra)

De acordo com o modelo atômico proposto por John Dalton:

1-Qualquer **matéria** na natureza é constituída de um "amontoado" de partículas minúsculas de formas esféricas chamadas **átomos**, sendo eles as **menores partículas da natureza**.

2-Todos os átomos de um elemento são idênticos. Cada tipo diferente de elemento (por exemplo, Ferro, Alumínio, Ouro entre outros) é constituído por diferentes tipos de átomos.

3-Somente um número relativamente pequeno de átomos existe na natureza e toda ela é feita pela combinação destes átomos.

4-Uma reação química acontece pela união e a separação entre átomos. Os átomos são unidades contínuas, maciças e **indivisíveis**, como representado na figura 3.1.

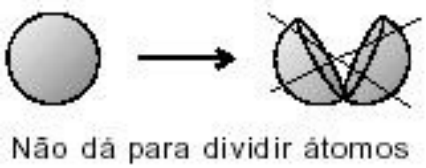


Figura 3.1. Átomo indivisível proposto por J.Dalton

3.1.2. **Modelo de Thomson** (Joseph John Thomson, 1856-1940, Inglaterra, Nobel de física em 1906)

Mediante experimentos muito acurados, J.J.Thomson anunciou a descoberta do **elétron** em 1897 (mas o cálculo exato da carga negativa de $-1{,}60217733 \times 10^{-19}$C ou **carga relativa -1**, foi medida posteriormente pelo norte americano R.A.Millikan) como **partículas subatômicas**, o que colocou em "cheque-mate" o modelo de Dalton.

Como os átomos na forma elementar são neutros, **ele propôs que devia existir também no átomo a carga positiva, para a manutenção da neutralidade atômica.**

Este modelo se baseia em um **átomo esférico** (no desenho mostrado na figura 3.2, se representa um corte hipotético de um átomo esférico de carga maciça **toda positiva**, contendo **inúmeros elétrons negativos**, originando assim a neutralidade atômica.

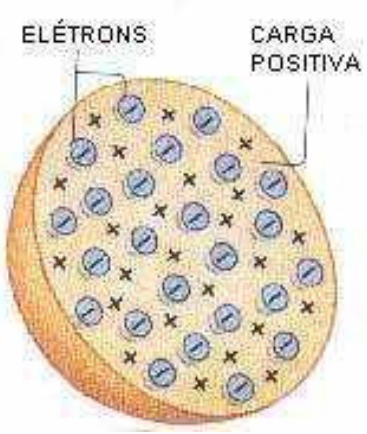


Figura 3.2. Modelo atômico proposto por J.J. Thomson, em corte longitudinal.

Este modelo é, às vezes, denominado de modelo de **passas no pudim**, onde as **passas** seriam os **elétrons** (-) e o **pudim**, a **parte positiva.** Neste modelo, **o átomo foi proposto ser uma partícula divisível, existindo assim, partículas ainda menores que ele.**

3.1.3.**Modelo de Rutherford** (Ernest Rutherford, 1871-1937, Nova Zelândia, Nobel de Química em 1908)

Mediante estudo de impacto de partículas α (partícula do gás hélio, com 2 prótons, dois nêutrons e sem elétrons, He^{+2}) contra uma película muito fina de ouro (veja a figura 3.3), observou-se que: algumas partículas passavam pela folha sem alterar seu percurso; algumas tinham seus percursos alterados; outras até retornavam! Era como se um projétil fosse atirado sobre uma folha de papel e ele voltasse contra o atirador! Como explicar isto considerando o modelo de Thomson, onde cargas positivas e negativas são espalhadas no átomo?

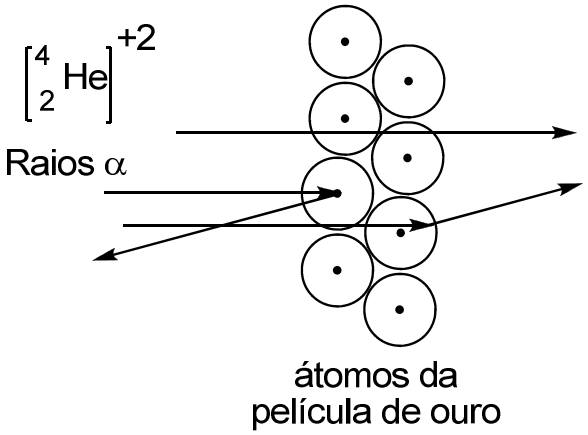


Figura 3.3. Experimento de E.Rutherford.

Rutherford propôs que **o átomo concentra quase que toda a massa e a carga positiva (prótons), em uma esfera muito pequena, chamada núcleo**, em relação ao átomo total (figura 3.4). Os elétrons (de carga negativa e massa aproximadamente 2000 vezes menor que o próton) permanecem em **órbitas** em relação a este núcleo. Como a massa de um átomo é bem maior que somente a massa dos prótons, E. Rutherford propôs que deveria existir outra partícula subatômica de massa aproximadamente igual ao do próton, mas eletricamente neutra denominada de **nêutron**.

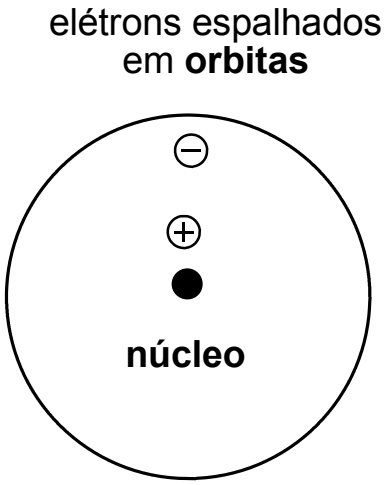


Figura 3.4. O modelo de átomo proposto por E. Rutherford.

Vários cientistas trabalharam neste tema e as medidas das unidades subatômicas estão mostradas na tabela 3.1 a seguir.

Tabela 3.1. Valores experimentais obtidos para as sub-partículas do átomo.

partícula	**Massa absoluta**	**Massa rel.**	**Carga rel.**	**símbolo**
Elétron	$9{,}109382 \times 10^{-28}$g	0,0005485799	-1	e-
Próton	$1{,}672622 \times 10^{-24}$g	1,007276	+1	p+
Nêutron	$1{,}674927 \times 10^{-24}$g	1,008665	0	n^0

O raio nuclear do hidrogênio mede aproximadamente 1 fm (um fentômetro = 10^{-15} m) e o raio do átomo 1Å (1 angstrom = 10^{-10} m). Por exemplo, se um núcleo fosse do tamanho de uma bolinha de vidro de 1cm de raio, o átomo seria de 1000m ou 1km de raio!

3.1.4. **Modelo de Bohr** (Niels Bohr, 1885-1962, Dinamarca, Nobel de física em 1922)

Em 1913, o físico dinamarquês **Niels Bohr** mostrou que as leis da física clássica não eram válidas para os sistemas microscópicos, tais como o átomo e suas partículas constituintes. De acordo com a **teoria clássica da física**,

adotada naquela época também para os átomos, uma partícula negativa (elétron) em movimento próximo a um campo elétrico positivo (núcleo) perderia energia e seria atraído até colidir com ele. Cálculos estimavam em 1s para o colapso atômico! Sabemos, entretanto que isto não ocorre se não, o universo não existiria!

N.Bohr criou um novo modelo atômico fundamentado na teoria dos **quanta** de Max Planck, estabelecendo os seguintes postulados:

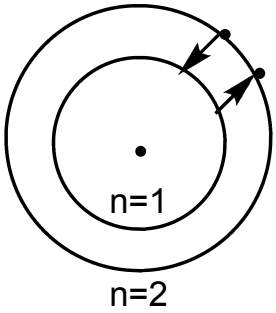
1- um elétron dentro de um átomo só poderia "transitar" em determinadas **órbitas estacionárias** de **energias quantizadas**, e nestas órbitas, **sua energia seria inalterada** (não há aumento nem perda de energia).

2-As órbitas esféricas permitidas (K, L, M, N, O, P, Q) apresentam determinados raios. Quanto maior for a energia de um elétron no átomo, maior será o raio de sua órbita. Cada camada (ou órbita) está relacionada ao correspondente número quântico principal (n=1, 2, 3, 4, 5, 6,7).

3-Para mudar de órbita, o elétron muda seu nível de energia E_1 para outro de energia maior E_2 ele absorve um **quantum** de energia igual a $(E_2 - E_1)$. Por outro lado, quando o elétron muda de nível de energia maior (E_2) para o seu nível de energia primitivo E_1, ele diminui sua energia (fica mais estável) emitindo um **fóton** de energia $(E_2 - E_1)$ sob a forma de uma **onda eletromagnética** (figura 3.5).

de n_1 para n_2 ΔE = + (absorbe energia eletromagnética))

de n_2 para $n_{2\ 1}\Delta E$ = - (emite um fóton)



corte virtual de uma forma esférica do modelo atômico de Borh

Figura 3.5. Transições eletrônicas no modelo atômico de N.Bohr.

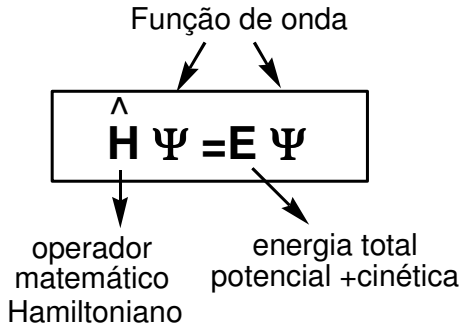
3.2 O MODELO ATÔMICO ATUAL

3.2.1. **Modelo de Schrödinger** (Erwin Schrödinger, 1887-1961, Áustria, Nobel de físico em 1933)

Baseado em fatos experimentais obtidos na época para os elétrons, Schoröndinger propôs em 1926, um modelo atômico baseado na **mecânica ondulatória** que **é o modelo atualmente aceito por todos os cientistas.**

Nesta **teoria matemática**, a energia do elétron (E) está associada a uma **função de onda** Ψ e é obtida pelo cálculo matemático (operador Hamiltoniano $\hat{H}$**)** da correspondente função de onda deste elétron.

Na mecânica quântica, não é possível saber exatamente a **posição** do elétron e sua **velocidade**, de acordo com o **princípio da incerteza de Heisenberg**. O quadrado da função de onda (Ψ^2) é a região no espaço tridimensional onde existe 90% de **probabilidade** de encontrarmos este elétron. Esta região de probabilidade (Ψ^2) é denominada **orbital atômico** (figura 3.6).



Ψ^2 **=** região do espaço onde temos 90% de **probabilidade** de encontrar o elétron naquela determinada energia = **orbital atômico**

Figura 3.6. Os fundamentos da mecânica ondulatória.

Se pudéssemos filmar o átomo (não podemos!) durante um segundo, veríamos uma **nuvem difusa** relativo ao movimento incrivelmente rápido do elétron (mostrada nos eixos cartesianos x, y, z) e está nuvem seria o orbital (figura 3.7). A “forma” do orbital de mais baixa energia 1s (o mais estável) está

mostrada na figura abaixo. Com esta nova teoria, “sai de cena” o conceito de **órbita** e “entra em cena” o conceito de **orbital**!

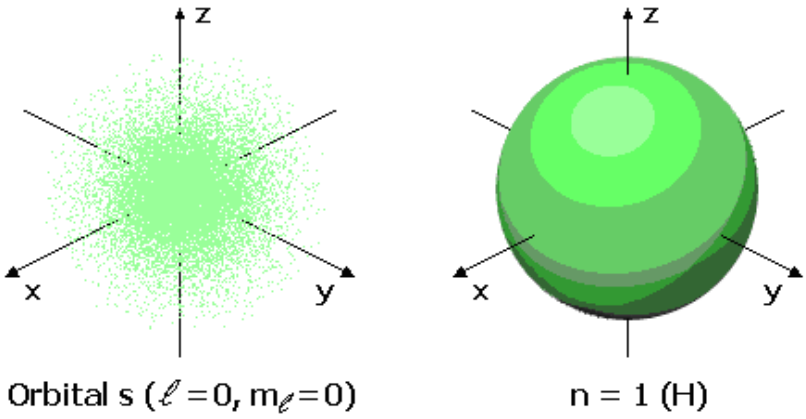


Figura 3.7. Orbital atômico 1s, adaptado de http://pt.wikipedia.org/wiki/orbitalat%C3%B4mico.

Neste modelo atômico atual, denominamos:

1- **Orbital atômico**: a região do espaço que temos 90% de probabilidade de encontrar um elétron em uma dada energia.

2- **Número quântico principal** (n): determina o **tamanho** do orbital atômico., onde n= 1,2,3,4,5,6 e 7.

3- **Número quântico secundário (ou azimutal)**: determina a forma do orbital, onde orbital s (l=0); orbital p (l=1); orbital d (l=2); orbital f (l=3)

4- **Número quântico magnético** (m_l): define a orientação tridimensional deste orbital.

A forma de qualquer orbital s (l=0) é **esférica** e o tamanho dependerá do número quântico principal (n= 1, 2, 3... 7). A forma do orbital p se assemelha a

de um **hateres** de ginástica (veja figura 3.8) e o seu tamanho também depende de n. O posicionamento no eixo cartesiano (x, y, z) depende do número quântico magnético $\mathbf{m_l}$ onde para cada número quântico azimutal l temos **2 x l +1** valores possíveis de m. Por exemplo, os orbitais s têm o número quântico azimutal l= 0 e 2 x 0 +1 = 1 posição geométrica possível (logicamente a esfera é completamente simétrica e só pode ter uma posição no espaço). Os orbitais p onde l=1 tem 2 x1 +1 = 3 posições geométrica, o eixo x, y e z. Estes orbitais têm, entretanto a mesma energia.

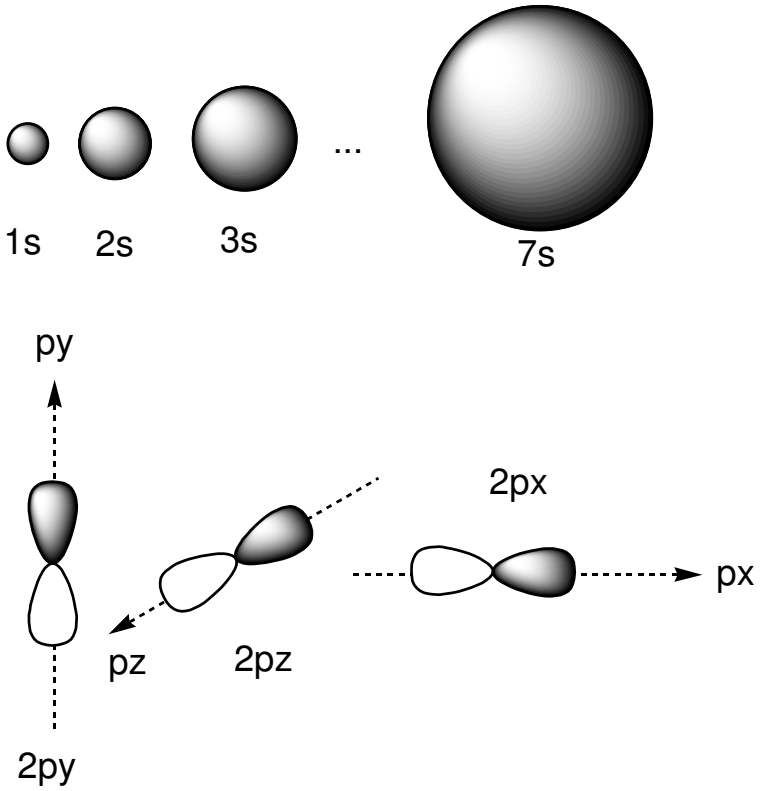


Figura 3.8. Formas, tamanhos e posicionamentos espaciais dos orbitais s e p.

A notação completa dos orbitais do numero quânticos 1, 2 e 3 estão mostrados na tabela 3.2, mostrada a seguir (pesquise na internet as formas dos orbitais d e f).

Tabela 3.2. Notação completa dos orbitais do numero quânticos 1, 2 e 3

n	l	Orbital (O.A.)	m_l	Notação completa dos O.A.
1	0	1s	1	1s
2	0	2s	1	1s
2	1	2p	3	$2p_x$; $2p_y$; 2pz
3	0	3s	1	3s
3	1	3p	3	$3p_x$,$3p_y$,$3p_z$
3	2	3d	5	$3dz^2$; $3dx^2$-y^2;3_{xy};3_{xz};3_{yz}

Baseado no conhecimento do fenômeno do magnetismo, alguns anos depois da definição destes números quânticos (n, l e m) foi definido o **número quântico magnético de spin** (m_s), que representa a rotação do elétron sobre o seu próprio eixo, podendo ter somente dois sentidos: o sentido horário (convencionalmente chamado de spin = +1/2) ou no sentido anti-horário (-1/2) (figura 3.9).

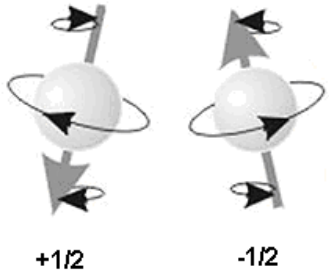


Figura 3.9. Rotação do elétron no sentido horário ou anti-horário.

Usamos **o princípio da construção** (chamado de ***aufbau***, do idioma alemão com tradução de "princípio da construção"), o **princípio da exclusão de Pauli** e a **regra de Rund** , para preencher os orbitais dos átomos de muitos elétrons, seguindo as seguintes orientações;

1- Cada orbital atômico pode ter somente 2 elétrons e estes deverão ter spin de sinais diferentes.

2- Adicionamos elétrons **em ordem crescente de energia dos orbitais atômicos** (do mais estável para o mais energético).

3- Se um orbital possui um elétron e temos outro orbital vazio **de mesma energia**, colocamos o elétron seguinte neste outro orbital vazio, com o mesmo número de spin do anterior.

Na figura 3.10 e figura 11, ilustramos o preenchimento de elétrons dos átomos do ***primeiro e do segundo período da tabela periódica*** (tenha sempre em mãos a sua tabela periódica)

$_1$H	$1s^1$	$_6$C	$[He]2s^2, 2px^1, 2py^1$
$_2$He	$1s^2$	$_7$N	$[He]2s^2, 2px^1, 2py^1, 2pz^1$
$_3$Li	$[He]2s^1$	$_8$O	$[He]2s^2, 2px^2, 2py^1, 2pz^1$
$_4$Be	$[He]2s^2$	$_9$F	$[He]\ 2s^2, 2px^2, 2py^2, 2pz^1$
$_5$B	$[He]2s^2, 2px^1$	$_{10}$Ne	$[He]\ 2s^2, 2px^2, 2py^2, 2pz^2$.

Figura 3.10. Distribuição eletrônica do primeiro e segundo período da tabela periódica.

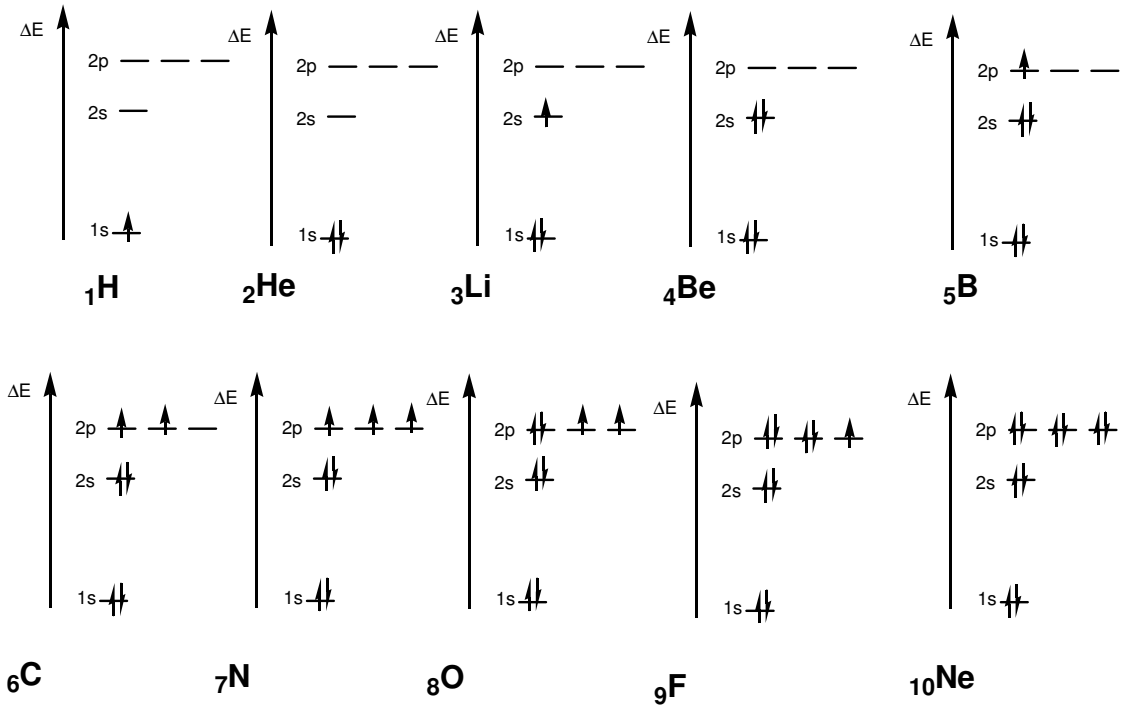


Figura 3.11. Distribuição eletrônica do primeiro e segundo período da tabela periódica e representação de energias crescentes.

Note que o **gás nobre** (muito pouco reativo) **He** apresenta 2 elétrons e **Ne** apresenta 10 elétrons, estando com as correspondentes camadas K e L completas (lembre-se que as camadas completas de elétrons têm respectivamente K=2e; L=8e; M= 18e; N=32; O=32e; P=18e; Q= 8e).

A **reatividade dos elementos** está relacionada com a quantidade de elétrons e a **distribuição eletrônica**, e normalmente os elementos tendem a transferir (**ligação iônica**) ou compartilhar (**ligação covalente**) elétrons para atingir a configuração dos gases nobres.

Representamos somente a configuração eletrônica da camada mais externa (**camada de valência**) subseqüente à notação do gás nobre anterior. Assim as notações corretas para as distribuições eletrônicas do $_{11}$Na e do $_{20}$Ca seriam respectivamente [Ne]$3s^1$ e [Ar]$3s^2$.

EXERCÍCIO DE FIXAÇÃO 3.1.

Escreva a distribuição eletrônica para os átomos de Rb, Ra, P, S, Cl, Al, Mg e o Sr (consulte os números atômicos na sua tabela periódica mostrada no final deste capítulo).

As propriedades dos elementos dependem da distribuição dos elétrons. Vejamos, por exemplo, as distribuições eletrônicas dos elementos alcalinos (Grupo 1)

Li [He] $2s^1$; Na [Ne] $3s^1$;K [Ar] $4s^1$; Rb [Kr] $5s^1$; Cs [Xe] $6s^1$; Fr [Rn] $7s^1$

Todos os elementos deste grupo 1 (em algumas tabelas usa-se IA) têm somente ***um elétron a mais*** do que a configuração eletrônica do ***gás nobre anterior***. Assim, a perda de 1 elétron conduz a formação de um íon positivo (cátion, lembre que elétron é negativo e perder algo negativo, transforma o átomo em íon positivo) de **mesma configuração eletrônica deste gás nobre.**

Os elementos do grupo 17 (em algumas tabelas usa-se VIIA) têm as seguintes distribuições eletrônicas:

F [He] $2s^2$, $2p^5$;Cl [Ne] $3s^2$, $3p^5$;Br [Ar] $3d^{10}$, $4s^2$, $4p^5$;I [Kr] $3d^{10}$,$5s^2$, $5p^5$;
At [Xe] $3d^{10}$, $2s^2$, $2p^5$

Todos os elementos deste grupo 17 (em algumas tabelas usa-se VIIA) têm somente ***um elétron a menos*** do que a configuração eletrônica do ***gás nobre posterior***. Assim, o ganho de 1 elétron conduz a formação de um íon negativo (**ânion**), de **mesma configuração eletrônica deste gás nobre**.

É fundamental para entender a **reatividade química** dos elementos, saber que "perder 1 elétron" para os metais **alcalinos** (grupo 1) não é difícil, pois ele alcança a estrutura eletrônica dos gases nobres. Entretanto, perder 2 elétrons ou mais, é muitíssimo difícil para estes elementos, pois elétrons deveriam ser retirados de **camadas internas completas**! Assim, os cátions Na+, K+...Fr+ são muito comuns, mas os cátions Na^{2+} ou Na^{3+} não se formam.

Diferentemente dos metais alcalinos, o átomo de magnésio (^{12}Mg [Ne]$3s^2$), que é do grupo 2 (ou IIA) chamados de **alcalinos terrosos**, atinge a configuração eletrônica do neônio quando "perde" dois elétrons do orbital $3s^2$. Assim, o Magnésio (e todos os outros elementos de períodos maiores que ele deste grupo) tem a tendência de formar cátion 2+ (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}). Já os elementos do grupo do Oxigênio, $_{16}$O [He]$2s^2$,$2p^4$ (grupo 16 ou VIA, os **calcogênios**) atingem a configuração do gás nobre posterior com o "ganho" de 2 elétrons, tornando-se ânions de carga -2 (O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-} e Po^{2-}).

3.3.ELETRONEGATIVIDADE E LIGAÇÃO QUÍMICA

O químico **Linnus Pauling** (1901-1994, Nobel de Química em 1954 e Nobel da Paz em 1962, http://www.exatas.com/quimica/pauling.html) apresentou o termo **eletronegatividade**, como a tendência do átomo receber (ou atrair) elétrons e **eletropositividade** a tendência do átomo repelir (ou perder) elétrons. O átomo de Flúor ($_9$F) foi considerado o átomo mais eletronegativo (arbitrariamente foi lhe conferido a E_n=4). O elemento menos eletronegativo é o frâncio (^{87}Fr) E_n = 0,7 sendo este o mais eletropositivo. Na tabela periódica, a eletronegatividade aumenta em geral, na seqüência dos grupos de 1 até18 e na seqüência dos períodos de 7 até 2.

Em 1916, o químico **G.Lewis** descreveu uma teoria muito simples e elegante para o entendimento das **ligações químicas**, as **estruturas de Lewis**. As ligações químicas são classificadas como **ligações iônicas** e **ligações covalentes** (figura 3.12).

Ligações químicas { Ligações iônicas; Ligações covalentes

Figura 3.12. Classificação das ligações químicas.

G.Lewis representou como **um ponto** cada **elétron** na camada mais externa dos elementos (**camada de valência**) e os elétrons das camadas mais internas não eram representados. As **representações de Lewis** para os átomos do H até Ne (primeiro e segundo períodos da tabela periódica) estão mostradas na figura 3.13.

$_1$H	$1s^1$	H ·	$_6$C	[He] $2s^2$, $2p^2$	·C·
$_2$He	$1s^2$	He	$_7$N	[He] $2s^2$, $2p^3$	·N·
$_3$Li	[He] $2s^1$	Li ·	$_8$O	[He] $2s^2$, $2p^4$	:O:
$_4$Be	[He] $2s^2$	Be	$_9$F	[He] $2s^2$, $2p^5$	:F·
$_5$B	[He] $2s^2$, $2p^1$	B ·	$_{10}$Ne	[He] $2s^2$, $2p^6$	:Ne:

Figura 3.13 representações de Lewis para os átomos do primeiro e segundo períodos da tabela periódica.

Porque ao misturamos o gás cloro (Cl_2), um gás irritante e lacrimogêneo, com o sódio (Na) temos a formação do sal comum de cozinha ou cloreto de sódio (NaCl) na proporção de 1mol de átomos de cloro para cada mol de átomos de sódio (equação a, figura 3.14)? Porque não se forma o Na_2Cl nem o $NaCl_2$? Porque quando este mesmo elemento (sódio) reage com o oxigênio do ar (O_2) formando o óxido de sódio (Na_2O) e neste caso 2 moles de átomos

de sódio reagem com 1 mol de átomos oxigênio (equação b, figura 3.14). As equações que representam estarem reações estão mostradas abaixo.

$$2\ Na + Cl_2 \rightarrow 2\ NaCl \quad \text{(equação a)}$$
$$4Na + O_2 \rightarrow 2Na_2O \quad \text{(equação b)}$$

Figura 3.14. Reações químicas balanceadas.

As proporções entre os elementos após as reações químicas dependem principalmente da configuração eletrônica da **camada de valência** dos átomos envolvidos nestas reações (figura 3.15).

				Camadas		
				K	L	M
Na	[Ne] $2s^1$	$\xrightarrow{-1e^{\ominus}}$	Na^{+1} [Ne] cátion sódio	2	8	0
O	[He] $2s^2, 2p^4$	$\xrightarrow{+2e^{\ominus}}$	O^{-2} [Ne] ânion oxigênio	2	8	0
Cl	[Ne] $3s^2, 3p^5$	$\xrightarrow{+1e^{\ominus}}$	Cl^{-1} [Ar] ânion cloreto	2	8	8

íons mais estáveis

Figura 3.15. configurações eletrônicas dos átomos e íons mais estáveis de sódio, oxigênio e cloro.

G. Lewis, usando a **teoria do octeto**, que diz que os átomos do segundo período da tabela periódica, tendem a transferir ou compartilhar elétrons para atingir o **octeto eletrônico**, ou seja, oito elétrons na camada de valência (a última camada), ficando iguais às estruturas eletrônicas dos gases nobres mais próximos (O Hidrogênio tende a atingir 2 elétrons, como o Hélio).

3.4.LIGAÇÃO IÔNICA

Notamos que 1 mol do cátion sódio se liga com 1 mol do ânion cloreto, para o composto atingir a neutralidade. Por outro lado, são necessários 2 mols do cátion sódio para cada mol de oxiânion (ânion do oxigênio de carga -2), para que o composto atinja a neutralidade.

Representa-se também este tipo de **transferência de elétrons**, considerando que 1 mol de sódio "doa" 1 um mol de elétrons para 1 mol de cloro e que 2 mols de sódio "doam" 2 mols de elétrons para 1 mol de cloro (figura 3.16).

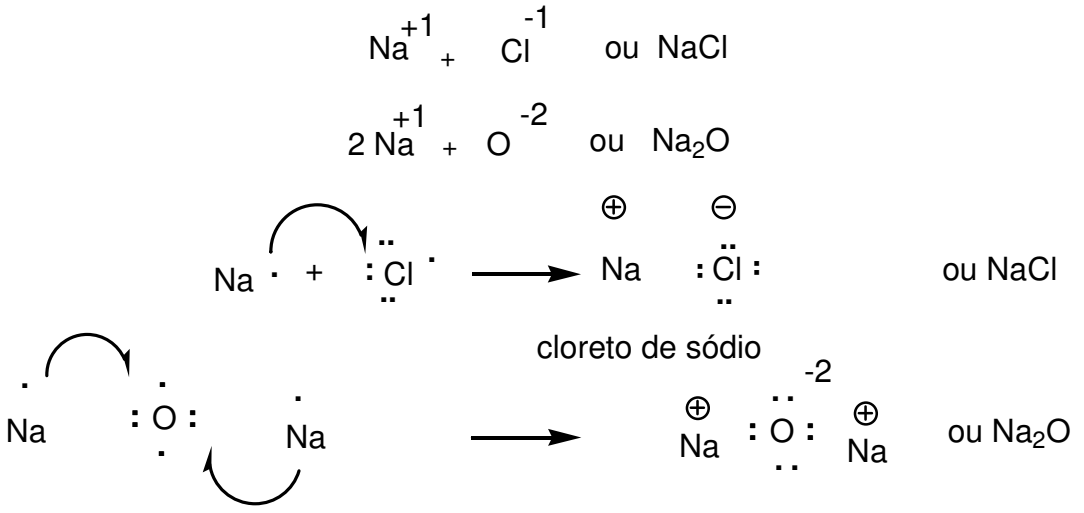


Figura 3.16. Ligações iônicas entre NaCl e Na_2O.

Este tipo de ligação chama-se de **ligação iônica** e os íons se ligam mediante atração das cargas opostas (cátion atrai ânion) mediante a **lei de Coulomb**, representada pela equação $\Delta E_{lig} = c\ (q^+ \times q^- / d)$, onde c é uma constante, q^+ = carga do cátion; q^- = carga do ânion e d = distância entre o cátion e o ânion. No caso do NaCl, a distância entre o cátion e o ânion, medida experimentalmente, é de 2,8Å e a energia da ligação ou **força da ligação** é de aproximadamente 500kJ/mol.

Exercício resolvido 3.1.

Escreva a equação balanceada da reação entre o gás oxigênio ($_{16}O$) e o metal magnésio ($_{12}Mg$).

Resolução: $_{16}O$ = [He] $2p^6 + 2e^- \rightarrow O^{-2}$ e ^{12}Mg = [Ne] $3s^2 \rightarrow Mg^{+2} + 2e^-$

Composto neutro = MgO óxido de magnésio

Uma dica útil para definirmos uma ligação como iônica é:

Em geram, **Ligações iônicas** entre dois átomos **A** e **B** ocorrem quando a diferença de eletronegatividade entre eles é maior ou igual que 1,9 **($\Delta_{En\ A-B} \geq 1,9$)**

3.5.LIGAÇÃO COVALENTE

A estrutura de Lewis do carbono ($_6C$, [He] $2s^2$, $2p^2$) nos indica que seria necessário que ele "perdesse" 4 elétrons para alcançar a configuração do He ou ganhasse 4 elétrons para a configuração do Ne. A energia necessária para que isto ocorra seria muito alta e não ocorre (figura 3.17).

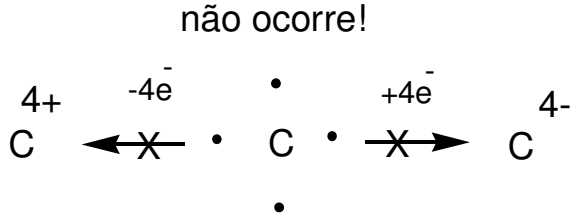
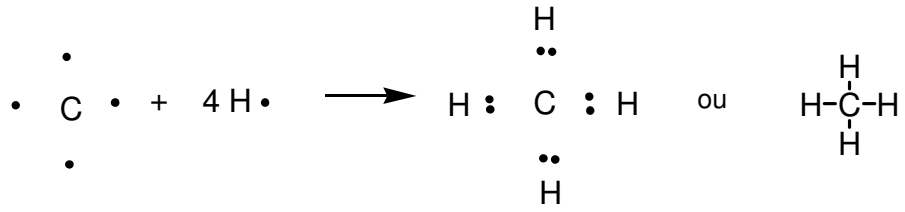


Figura 3.17. Ionizações hipotéticas do átomo do carbono, que não ocorrem.

Na verdade o carbono prefere **compartilhar elétrons** com outros átomos e este tipo de ligação chama-se **ligação covalente**.

Em geral, **Ligações covalentes** entre dois átomos **A** e **B** ocorrem quando a diferença de eletronegatividade entre eles é menor que 1,9 **($\Delta_{En\ A-B} < 1,9$)**

A formação do metano (biogás, obtido das fermentações) é representada da seguinte forma:



Cada par de pontos representa dois elétrons e representa uma ligação química covalente. Um **par de pontos** pode ser substituído por **um traço** e esta **formula** é chamada de **fórmula de traços** ou **fórmula de Kekulé**. As estruturas das moléculas dos gases H_2 e Cl_2 estão mostradas na figura 3.18, seguir.

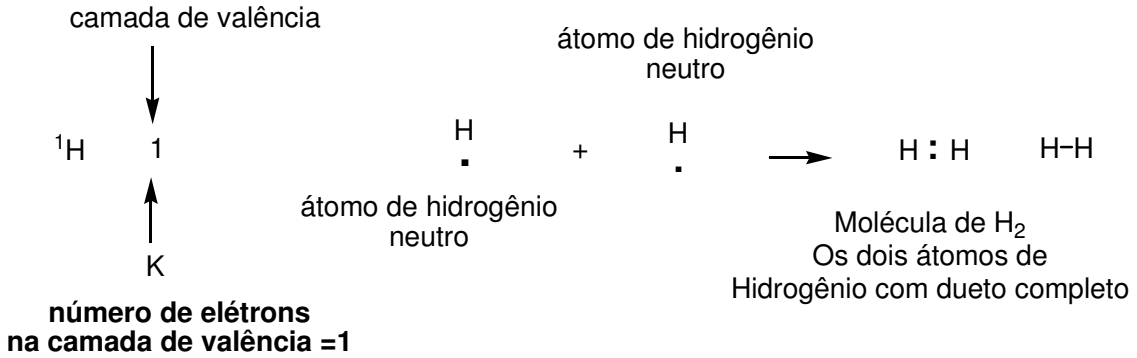


Figura 3.18. Representação da formação da molécula de H_2.

EXERCÍCIO DE FIXAÇÃO 3.2.

Escreva as fórmulas estruturais de pontos (estruturas de Lewis) e a de traços (estruturas de Kekulé) para as moléculas da amônia (NH_3) do ácido clorídrico (HCl) da água (H_2O) e do flúor gasoso (F_2).

3.6.HIBRIDIZAÇÃO E GEOMETRIA MOLECULAR

Para sabermos a geometria de uma molécula, é necessário conhecer o **número de ligantes do átomo central**. classificamos neste capítulo como um **ligante** qualquer átomo, grupo de átomos ou **pares de elétrons** (cada par de elétrons conta-se também como um ligante). Se o átomo em questão contiver 4 ligantes, a molécula será um **tetraedro**, se contiver 3 ligantes um **triângulo planar**, se tiver dois ligantes uma **geometria linear** (tabela 3.3).

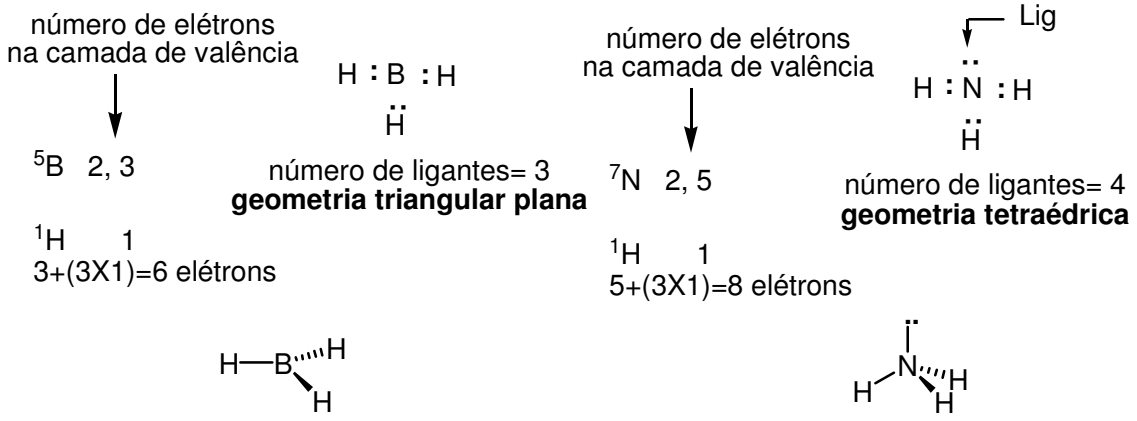
Tabela 3.3. Geometria molecular

Número de Ligantes	hibridização	Ângulo aproximado	Geometria (considerando os elétrons)
4	**sp^3**	**~109 graus**	**tetraédrica**
3	**sp^2**	**~120 graus**	**triangular**
2	**sp**	**~180 graus**	**linear**

Exercício resolvido 3.2.

Diga a geometria do NH_3 e de BH_3.

Resolução:



3.7. LIGAÇÕES COVALENTES POLARES E APOLARES

Em uma **ligação covalente** há o compartilhamento de elétrons entre dois átomos. Por exemplo, na molécula do gás flúor (F_2), como os dois átomos que fazem a ligação covalente são iguais, os elétrons desta ligação estão compartilhados de forma **igualitária** entre os dois átomos de F e este tipo de ligação é chamada de **covalente apolar** (não forma pólos positivos nem negativos). Entretanto, quando uma ligação covalente é formada por dois

átomos diferentes, os elétrons da ligação estarão mais deslocados no sentido do átomo **mais eletronegativo**. Como a eletronegatividade de átomo de cloro é = 3,0 e a do átomo do hidrogênio é = 2,2 (as eletronegatividades dos elementos devem ser consultadas na sua tabela periódica) e átomos mais eletronegativos "atraem" mais os elétrons para si, os elétrons da ligação covalente do ácido clorídrico (HCl) estão mais próximos do átomo de cloro. Chamamos este tipo de ligação de **covalente polar** (forma **dipolos parciais δ+ e δ-**, pois os elétrons estão ainda compartilhados, mas não igualitariamente). O mesmo acontece na molécula da água (H_2O) onde cada par de elétrons envolvido na ligação covalente está mais próximo do elemento mais eletronegativo, o oxigênio (Eletronegatividade do O = 3,4) (figura 3.19).

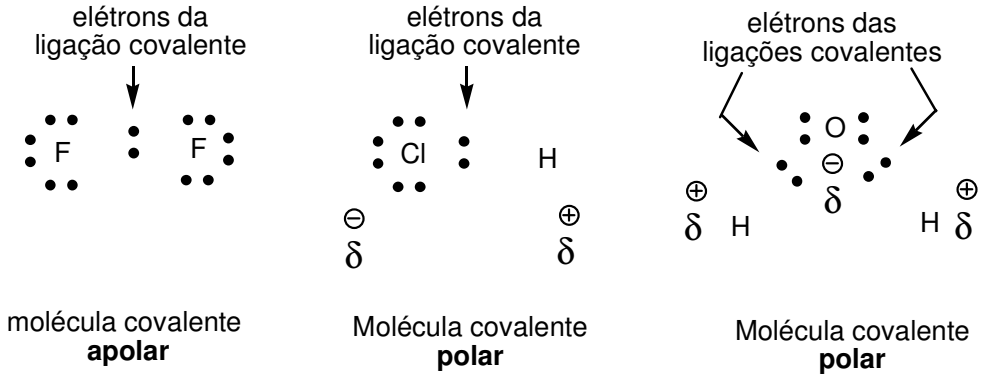
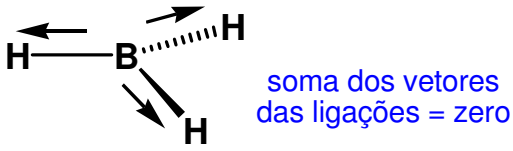


Figura 3.19. Ligações covalentes polares e apolares

Para prevermos a **polaridade molecular**, é necessário que saibamos as **diferenças entre as eletronegatividades dos átomos envolvidos nas ligações covalentes e também conhecermos a geometria molecular**. Representamos a polaridade de uma ligação covalente por um **vetor** (uma flecha) que colocamos no sentido do átomo mais eletronegativo. A polaridade total da molécula (polaridade molecular) é a soma de todos estes vetores. Vejamos a seguir exemplos das moléculas de BH_3 (triidreto de boro) e de NH_3 (amônia). Uma vez que a geometria do BH_3 é **triangular plana** os vetores de cada ligação irão se anular (figura 3.20).

Molécula apolar



E_n B = 2,04
E_n H = 2,20

Figura 3.20. Vetores nas ligações covalentes da molécula de BH3.

Imagine um “cabo de guerra”, brincadeira muito comum, onde três pessoas de **forças iguais** puxem três pontas de um cabo triplo, ligados em um nó (veja acima). Esta brincadeira não vai acabar, pois o nó não sai do lugar! Isto representa na nossa molécula, que a soma vetorial = zero e não há formação de pólos, sendo a **molécula apolar** (figura 3.21).

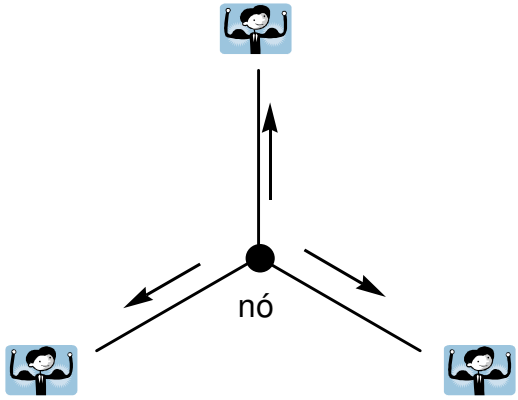
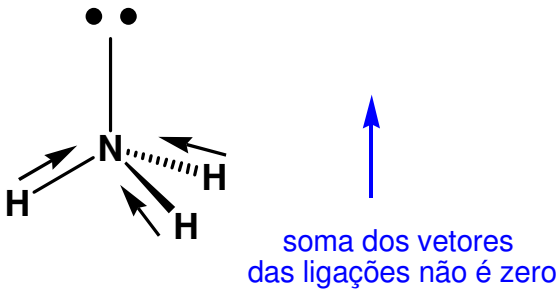


Figura 3.21. Esquematização de uma neutralização de forças.

O caso da amônia é diferente, pois ela é de geometria piramidal (considerando somente os núcleos) ou tetraédrica (considerando os elétrons não ligados) e em as forças vetoriais não se anulam, sendo a soma dos vetores diferente de zero e a molécula de amônia é **polar**.

Molécula polar



E_n N = 3,04
E_n H = 2,20

EXERCÍCIO DE FIXAÇÃO

3.3.Porque a molécula do BeH_2 é apolar e a da SH_2 é polar?

3.4.Porque a moléculado tetrafluorcarbono (CF_4) é apolar, mesmo sabendo que a eletronegatividade do Flúor é muito maior que a do carbono.

3.5.porque o dióxido de enxofre (SO_2) é uma molécula polar e o dióxido de carbono (CO_2) é apolar?

UNIDADE 4. AS FORÇAS DE ATRAÇÃO ENTRE MOLÉCULAS E AS PROPRIEDADES FÍSICAS.

4.1-LIGAÇÕES INTERMOLECULARES

Todo o tipo de **matéria** (sólida, líquida ou gasosa) é feita de átomos, moléculas ou íons. Vimos que os átomos nestas moléculas são unidos pelas ligações químicas. Mas **existem forças que unem as moléculas umas as outras**, pois se não existissem, não existiriam as células, os organismos, a vida! Chamamos de **Forças intermoleculares**, as forças de atração entre as moléculas (o que unem as moléculas) e são do tipo:

1- **Ligações de dipolos permanentes** (dipolo-dipolo).

É a força de atração entre duas moléculas covalentes polares. O dipolo positivo atrai o dipolo negativo mediante forças eletrostáticas. Mostramos na figura, a atração entre duas moléculas de acetona, que se usa para retirar esmalte de unhas. Note que o átomo de oxigênio da acetona (figura 4.1) tem um dipolo negativo, pois este átomo é mais **eletronegativo** que o carbono. Assim, o átomo de oxigênio (δ-) de uma molécula da acetona, atrai o átomo de carbono (δ+) da outra molécula de acetona.

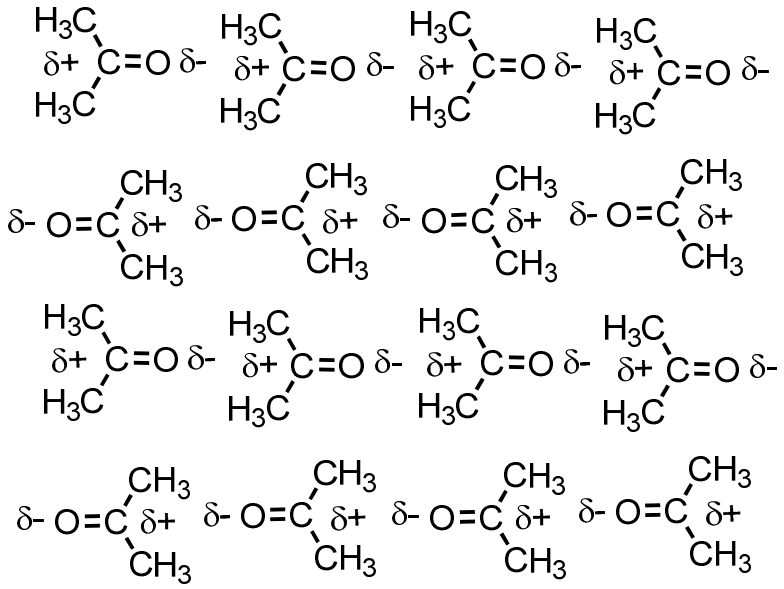


Figura 4.1. Forças dipolo-dipolo entre moléculas de acetona.

2- **Ligação de hidrogênio**.

É uma atração que um átomo de hidrogênio ligado covalentemente a outro átomo eletronegativo, como o F, N e O de uma molécula, exerce em outro átomo eletronegativo (F, N ou O). Representamos este tipo de força intermolecular como X-H**...**Y (onde X e Y são F, N ou O e os três pontos representa a ligação de hidrogênio). Esta Força é a maior entre as forças intermoleculares e importantíssimo para o entendimento das propriedades físicas de inúmeras moléculas coma a estrutura da água e a estrutura do DNA (figura 4.2). Vejamos o caso da água e a estrutura de duas bases nitrogenadas (guanina e citosina) do DNA (ácido desoxirribonucleido, http://pt.wikipedia.org/wiki/ DNA)

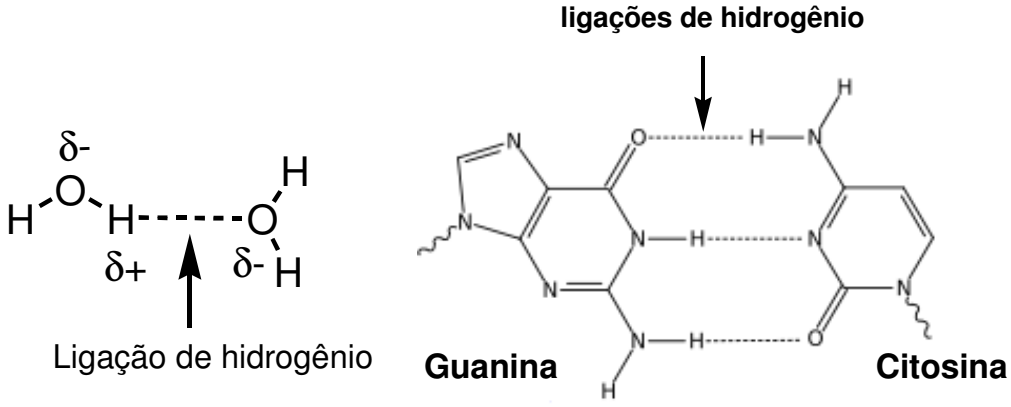


Figura 4.2. Ligações de hidrogênio na água e na guanina.

3- **Ligações de dipolo induzido** (forças de dispersão de London).

Moléculas apolares ou pouco polares, como o metano (CH_4, biogás), o butano (C_4H_{10}, gás liquefeito de petróleo ou GLP), os óleos e gorduras, não atraídas uma das outras por forças fracas chamadas de **dispersão de London**.

No exemplo a seguir entre duas moléculas do butano (figura 4.3), não há um dipolo quando elas estão muito afastadas uma da outra. Entretanto, quando uma se aproxima da outra, a "nuvem eletrônica" de uma, que é negativa, **induz** a polarização momentânea da outra e formamos um **dipolo induzido**, causando uma atração fraca entre estas moléculas (figura 4.3).

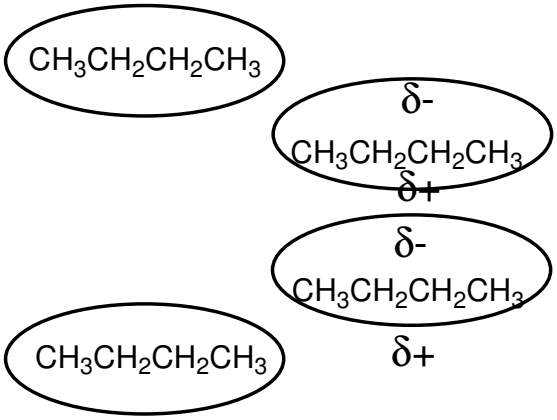


Figura 4.3. Forças de dispersão de London (dipolos induzidos) nas moléculas de Butano.

4.2.SOLUBILIDADE

Entre as **propriedades físicas** dos compostos, a **solubilidade** é uma das mais importantes para o estudo da biologia. Chamamos de **solvente**, um composto (gasoso, líquido ou sólido) que dissolve um **soluto** (gasoso, líquido ou sólido). Em uma **mistura homogênea consideramos o solvente o composto em maior proporção na mistura.**

Em geral, **solventes polares** dissolvem **solutos polares** e **solventes apolares** dissolvem **solutos apolares**. Solventes muito polares não dissolvem os solutos apolares e vice-versa. Compostos com forças intermoleculares semelhantes se dissolvem muito bem!

Por exemplo, a água se mistura muito bem com o álcool etílico (álcool comum), pois **as forças intermoleculares destas duas moléculas são do tipo ligação de hidrogênio.** Como há a possibilidade da formação de ligação de hidrogênio entre a água e o álcool etílico, e por isto estes dois compostos se misturam (figura 4.4).

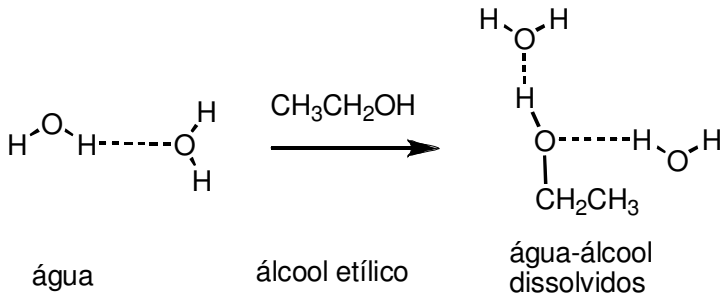


Figura 4.4. Processo de solubilidade por substituição de ligações intermoleculares semelhantes.

Entretanto, á água não se dissolve com a gasolina (combustível fóssil constituído principalmente de C_8H_{18}) ou com o solvente hexano (solvente muito usual em laboratório de química orgânica). As moléculas de água são polares e fazem ligação de hidrogênio entre si e as moléculas de C_8H_{18} se unem por dispersões de London que são bem mais fracas que as ligações de hidrogênio. Assim, as forças fracas de dispersão de London não conseguem "substituir" as forças fortes de Ligação de hidrogênio e "entrar no meio destas moléculas", não se dissolvendo.

Os **íons**, que são muito polares (cargas positivas ou negativas efetivas), se dissolvem na água. Sabemos que o sal comum (NaCl) se dissolve muito bem com água. Isto ocorre devido a atração muito boa entre o cátion sódio (Na+) com o oxigênio da água (δ-) e o ânion cloreto (Cl^-) com o hidrogênio da água (δ+). As fortes ligações de hidrogênio conseguem "substituir" a forte atração eletrostática entre os íons e estes ficam dissolvidos (figura 4.5).

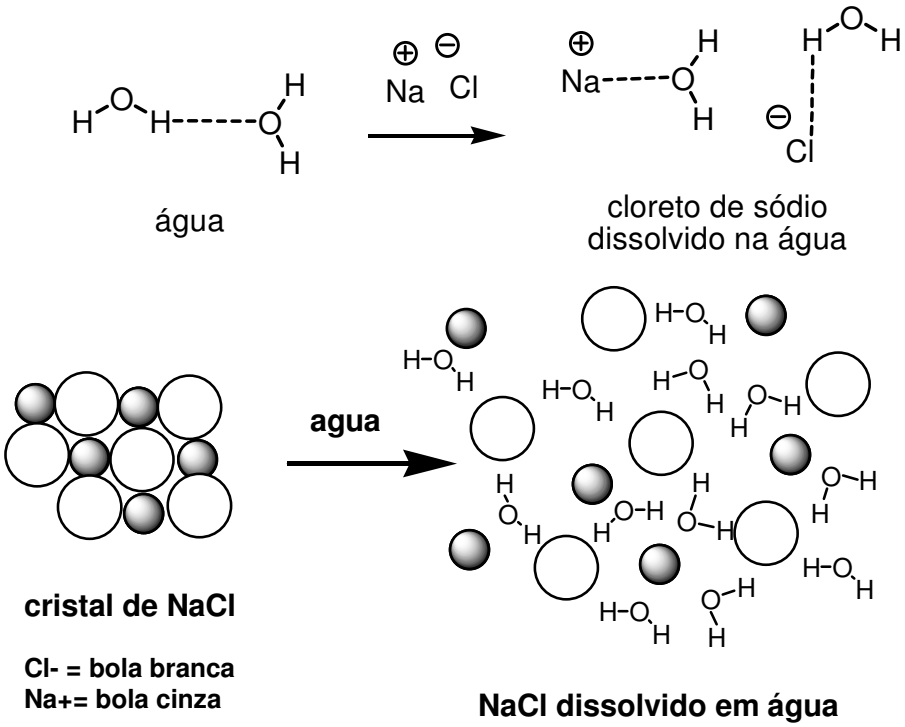


Figura 4.5. Processo de solubilidade por substituição de ligações intermoleculares de forças semelhantes.

Quando uma molécula é **polar**, ela tem "afinidade" por água e a denominamos de **hidrofílica** (hidro=água e filia=afinidade). Por outro lado, moléculas com baixa polaridade, tem "aversão" á água e são chamadas de **hidrofóbicas** (fobia=medo). Em algumas moléculas, existe uma parte (ou região molecular) que tem a maior afinidade por água e outra região molecular de baixa afinidade por água.

Os **ácidos carboxílicos** de cadeia hidrocarbônica longa são chamados de **ácidos graxos**. Os sabões são formados pela reação ácido-base entre este ácido carboxílico e o hidróxido de sódio, formando um carboxilato de sódio, que é um grupo muito polar (uma ligação iônica entre o cátion sódio, Na^+, e o ânion carboxilato RCO_2^-). Assim, os **sabões** são constituídos de uma porção **hidrofílica**, na função química carboxilato, que interage muito bem com a água, e uma porção hidrocarboneto **hidrofóbica**, que interage bem com **as gorduras da pele**, que também são apolares. A mistura dos sabões com as gorduras levam à formação de **miscelas**. A miscela é constituída na parte

externa da esfera, de uma porção solúvel em água (hidrofílica) e na parte interna insolúvel em água (hidrofóbica) e solúvel na gordura. Quando lavamos a mão, a água “arrasta” a miscela, devido a afinidade da água com os íons, eliminando a sujeira gordurosa (figura 4.6).

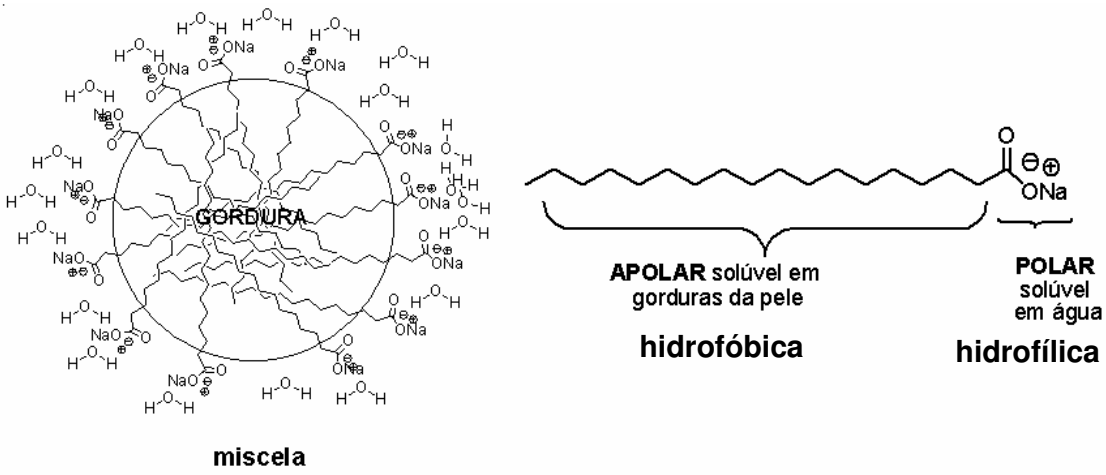


Figura 4.6. A físico-química dos sabões.

4.3.PONTO DE FUSÃO E DE EBULIÇÃO

Chamamos de **ponto de fusão** de uma dada substância pura, a temperatura que um **sólido** transforma-se em **líquido**. Esta temperatura é igual a temperatura do congelamento e é uma **propriedade física** característica desta substância.

A água líquida transforma-se em gelo (água sólida) quando a resfriamos até exatamente 0^{o}C ou 273,15 K. Nesta mesma temperatura, um gelo começa se transformar em água líquida quando o aquecemos.

A água ferve, quando aquecida em uma chaleira, até 100^{o}C e transforma-se em vapor. Este é o **ponto de ebulição** da água. Quando o vapor é resfriad, transforma-se em água líquida nesta mesma temperatura.**O ponto de ebulição e o ponto de fusão são propriedades constantes para uma dada substância pura** e alguns valores destas propriedades estão mostrados na tabela 4.1. Veja uma lista extensa de vários compostos no sítio da internet http://pt.wikipedia.org/wiki/P%_C3%A1gina_principal. Mostramos também na tabela 4.1, a solubilidade destes compostos em água pura.

Tabela 4.1. Pontos de ebulição e de fusão de algumas substancias puras.

Substância	p.e. (°C)	p.f.(°C)	Solubilidade em água
NaCl sal comum	1465	801	35,9 g/100 ml a 25°C
Água H_2O	100	0	100%
Metanol (CH_3OH)	64,7	-97	100%
1-Butanol ($C_4H_{10}O$)	117.7	–89.5	9.1 mL/100 mL, 20°C
Terc-butanol ($C_4H_{10}O$)	-89,5	-25	100%
Etanol (C_2H_6O)	78,4	-114,3	100%
Butanona ($C_4H_{10}O$)	80	-86	29 g/100 ml (20 °C)
Acetona (C_3H_6O)	56,5	-94,9	100%
Clorofórmio ($CHCl_3$)	61,2	-63,5	0.8 g/100 ml a 20 °C
Naftaleno ($C_{10}H_8$)	218	80,2	30 mg/L
Octano (C_8H_{18})	125,5	-57	Muito pequena
Pentano (C_5H_{12})	36.1	–129.8	0.01 g/100 mL (20 °C)
Butano (C_4H_{10})	-0,5	-138,4	6.1 mg/100 ml (20 °C)
Biogás (CH_4)	-161,6	-182,4	Muito pequena

O **ponto de ebulição** e de **fusão** de uma substância está relacionado com a **massa molar** e principalmente com o tipo de **força intermolecular** que estes compostos fazem entre suas moléculas. Isto ocorre, pois para passarmos da fase sólida, onde as moléculas encontram-se muito próximas uma das outras, para a fase líquida, onde as moléculas estão mais "livres", temos que "afastar" as moléculas (ponto de fusão). Para passar da fase líquida para a fase vapor (gasosa), necessitamos separar mais ainda as moléculas e a temperatura (ponto de ebulição) é maior que a necessária para a fusão. **Quanto maior a força intermolecular, maior a temperatura necessária para fundir este sólido e maior será o ponto de fusão e de ebulição.**

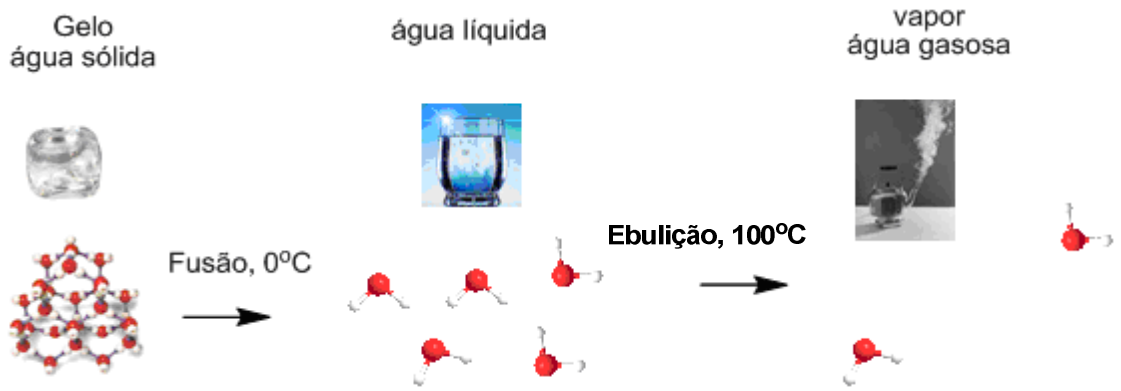


Figura 4.7. Moléculas de água organizadas em uma rede cristalina do gelo, em fase líquida (menos organizadas) e na fase vapor (bem livres uma das outras).

O cloreto de sódio (NaCl), entre outros **compostos iônicos**, onde a rede cristalina é conectada por fortíssimas ligações iônicas, tem pontos de ebulição e fusão muito altos (p.e=1465^{o}C e p.f.=801^{o}C). Compostos orgânicos, onde as forças intermoleculares são as apresentadas anteriormente, tem P.F. e P.E. bem menores (ver tabela). Hidrocarbonetos (formados somente de carbonos e hidrogênios) de até 4 carbonos são todos gasosos na temperatura de 25^{o}C, e as forças entre as moléculas são as **dispersões de London**, que são fracas. Moléculas pequenas, como o etanol (CH_3CH_2OH) são líquidas a 25 ^{o}C, devido às **fortes ligações de hidrogênio** entre as moléculas.

As moléculas de acetona não fazem ligações de hidrogênio. Elas fazem interação tipo dipolo-dipolo, que são forças mais fracas que as ligações de hidrogênio. Assim, mesmo acetona tendo uma maior massa molar do que a água, o seu p.f. e p.e. são menores que os da água. Se compararmos, entretanto as propriedades da acetona com a butanona (ver tabela 4.1) observamos que a butanona tem p.f. e p.e. mais altos que a acetona. **Quando o tipo de forças intermoleculares são as mesmas em dois diferentes compostos, o composto de maior massa molar terá maior p.e..** Note na tabela 4.1 esta mesma tendência entre a série dos **alcanos**: octano, pentano, butano, metano.

Pontos de fusão nem sempre respeitam esta última regra, pois seus valores também dependem do tipo de "arranjo" das moléculas na rede cristalina do sólido e conseqüentemente da **geometria molecular** do composto. Em Geral, quanto mais a molécula se aproximar da **forma esférica**, mais ela se "empacota" na rede cristalina, e mais temperatura é necessária para fundir este composto (compare os p.f dos **isômeros** butanol e do terc-butanol e reflita sobre isto). Debata com os colegas e professores sobre estes resultados experimentais da tabela mostrada anteriormente.

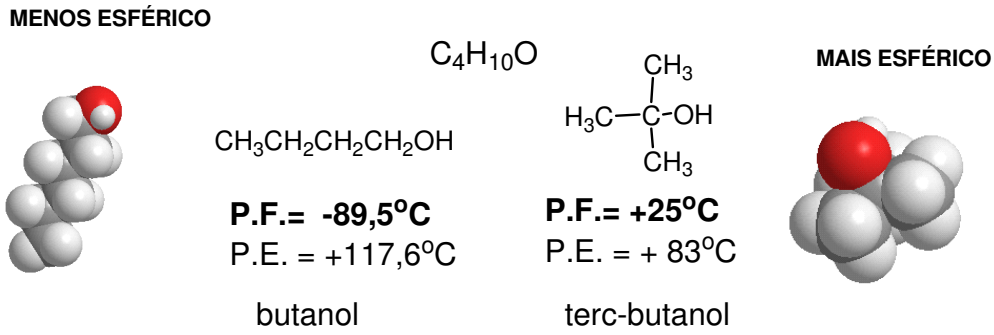


Figura 4.8. Esfericidade molecular influenciando o ponto de fusão de alcoóis isoméricos.

Exercício resolvido 4.1.

O ponto de ebulição do ácido fluorídrico (HF) é de +19,3 ^{o}C e o fluoreto de metila (CH_3F), que tem massa molar maior que o do HF e polaridade semelhante, um ponto de ebulição = -37,7^{o}C (gás). Explique.

Resposta:

As moléculas de HF interagem umas com as outras por ligações de hidrogênio, que é uma força intermolecular mais forte que as interações dipolo-dipolo, que ocorrem entre as moléculas de CH_3F.

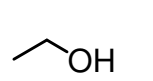
H-F- - - -H-F- - - -H-F- - - -H-F **ligação hidrogênio**

Exercício resolvido 4.2.

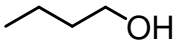
Em cada par de substâncias abaixo, sublinhe aquela que você esperaria ter o ponto de ebulição mais baixo? Explique.

(a)Etanol ou Butanol
(b) Butanal ou Butanol
(c) Pentano ou Butanona
(d) Acetato de etila ou Ácido acético
(e) Hexano ou Pentanal

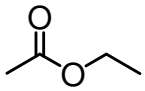
Todos os valores abaixo das substâncias correspondem os seus pontos de ebulição em ^{o}C podem ser consultados no sítio da internet em http://pt.wikipedia.org/wiki/P%C3%A1gina_principal . As estruturas das moléculas estão escritas em **fórmula de linha** (veja a unidade 8).



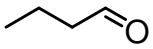
78,4
Etanol



117.7
Butanol

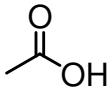


77.5
Acetato de etila

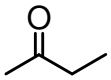


75
Butanal

36,1
Pentano

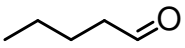


118
Ácido acético



80
Butanona

69
Hexano



103
Pentanal

Resolução:

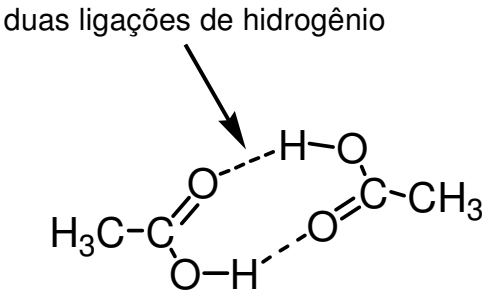
(a) as forças intermoleculares nestes dois álcoois são iguais (ligações de hidrogênio). Assim, o composto etanol, que tem a massa molar menor, tem o ponto de ebulição menor.

(b) Butanal e Butanol tem a mesma massa molar e são isômeros de função. A força intermolecular entre as moléculas do Butanal (um aldeído) são do tipo dipolo-dipolo, mais fracas que as forças intermoleculares que ocorrem no butanol (ligação de hidrogênio). Assim, é mais fácil “ferver” o butanal e este tem o ponto de ebulição menor.

(c) O Pentano e a Butanona tem massas molares iguais, mas forças intermoleculares diferentes. As moléculas de Pentano são unidas por dispersão de London, que são bem mais fracas que as forças entre as

moléculas da butanona (dipolo-dipolo). Assim é mais fácil “ferver” o Pentano.

(d) A massa molar do Acetato de etila é maior que a do Ácido acético. As forças intermoleculares no Acetato de etila são do tipo dipolo-dipolo. A estrutura do Ácido acético é dimérica (duas moléculas unidas, como se fosse uma) devido as fortes ligações de hidrogênio do tipo quelação (como as pinças de dois siris presas entre si). Isto aumenta muito o ponto de ebulição do ácido acético (veja valor) em relação ao acetato de etila.



dímero do ácido acético

(e) semelhante a análise do item (c).

EXERCÍCIOS DE FIXAÇÃO

4.1. Assinale que cada par de moléculas abaixo, a que você esperaria ter o maior ponto de ebulição e a que você esperaria ser a mais hidrofílica. (consultem as estrutura)

(a) Fluoreto de potássio ou metano
(b) Decanol ou decano
(c) Fenol ou benzeno
(d) Anilina ou benzina
(e) Ácido salicílico ou aspirina.

4.2. Coloque as moléculas abaixo em ordem crescente de solubilidade em água.

Pentanona, Pentano, Pentanol, glicerol.

4.4. A SOLUBILIDADE DOS FÁRMACOS *versus* ATIVIDADE BIOLÓGICA.

Um bom fármaco, como por exemplo, o antibiótico penicilina G, deve ter hidrofóbicidade ideal (nem muito solúvel em moléculas polares nem muito solúvel em moléculas apolares), para conseguir **penetrar na membrana celular** apolar (hidrofóbica) de uma bactéria, sendo para isto relativamente solúvel nela.

Após a penetração nesta célula, o fármaco deve ser relativamente hidrofílico (um pouco solúvel em água), para ser solúvel no interior da célula, que é um meio aquoso (hidrofílico). Assim, fármacos eficientes devem ser ao mesmo tempo "suficientemente" **hidrofílicos** e **hidrofóbicos**. Se este for totalmente hidrofílico, não penetra na bactéria e se for totalmente hidrofóbico, não atua no interior da célula.

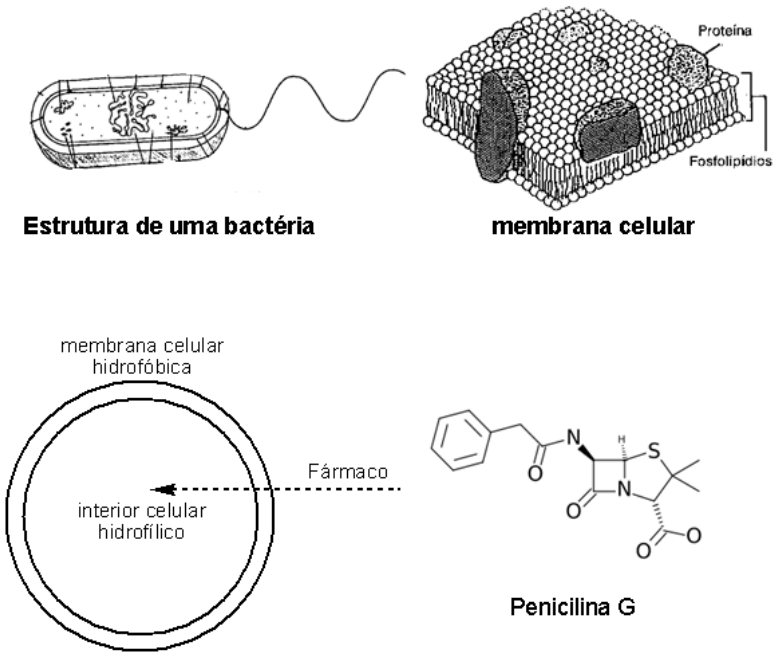


Figura 4.9. Esquema de uma bactéria, de uma membrana celular lipofílica, a penetração do fármaco na célula por dissolução na membrana celular e dissolução do fármaco no citoplasma.

UNIDADE 5. CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL DAS SOLUÇÕES, MOLARIDADE, DILUIÇÃO, ÁCIDOS E BASES EM MEIO AQUOSO E TITULAÇÃO.

5.1. CONCENTRAÇÃO PERCENTUAL DAS SOLUÇÕES

As **soluções** de sólidos em líquidos (especialmente em água) são as mais comuns e importantes no laboratório e nos processos biológicos naturais. Chamamos de uma solução, uma mistura **homogênea** (uma só fase) de um **soluto** (substância dissolvida, minoritária na mistura) em um **solvente** (substância que dissolve o soluto, majoritária na mistura).

As unidades que expressam as **concentrações percentuais** dos **solutos** dissolvidos em determinado **solvente** são: a massa do soluto por massa da solução (% p/p), a massa do soluto por volume da solução (% p/v) e o volume do soluto por volume da solução (% v/v).

Adotamos neste capítulo a representação usual % **p**/**p** e % **p**/**v**, sendo **p** símbolo de **peso**, para % **massa**, devido a esta ser a forma a usada em **todos os livros texto de química**. Entretanto, lembre que as definições de massa e de peso não são iguais, pois p= m x *g* (peso é igual a massa vezes a aceleração da gravidade).

Concentração percentual (%)

%(p/p)= massa do soluto (g)/ 100g da solução	(1)

%(p/v)=massa do soluto (g)/100 mL da solução	(2)

%(v/v)=volume do soluto (mL)/100 mL da solução	(3)

Exercício resolvido 5.1. Qual a concentração percentual de cloreto de sódio em % p/v de uma solução de soro fisiológico, preparada pela dissolução de 9g de NaCl em água, até formar uma mistura homogênea de 1000 mL.

Resolução:

Como a concentração é percentual, devemos saber quantos g de NaCl estão contidos em 100mL de soro fisiológico. Resolvendo a regra de três abaixo,

9g----------1000mL

xg----------100mL , X g. 1000 = 9. 100; X g= 900/1000= 0,9g em 100mL ou 0,9% p/v.

Exercício resolvido 5.2. Quanto de etanol (álcool etílico) existe em 10L de uma solução 42% v/v deste líquido em água.

Resolução:

A expressão %v/v indica que temos 42 mL de etanol em 100 mL de mistura homogênea etanol/água. Para calcularmos qual o volume de etanol existe em 10L (10000mL), resolvemos a regra de três abaixo.

42mL----------100mL

xmL----------10000mL X.100=42.10000; X= 420000/100= 4200mL ou 4,2L.

Exercício resolvido 5.3. Quantos g de um soluto existem em 2 mL de uma solução aquosa 5% p/v deste soluto?

Resolução:

Como a concentração percentual da solução é de 5% p/v, sabemos que em 100mL de solução existem 5 g de soluto. Em 2 mL de solução 5%p/v existem;

5g----------100mL

xg----------2mL , X .100 = 5.2; X=10/100= 0,1g de soluto.

Exercício resolvido 5.4. Em um teste biológico para avaliar a toxicidade de um composto orgânico sobre *Artemia salina* (um micro crustáceo marinho), precisamos preparar 2 mL uma solução com concentração exata de 100µg/mL deste composto (soluto) em um solvente chamado DMSO (não é necessário saber qual a fórmula molecular deste solvente para resolver este problema, mas os curiosos devem consultar no sítio da internet www.google.com, digitando a palavra DMSO). Quantos gramas se deve pesar deste soluto e como devemos proceder?

Resolução:

Sabe-se que esta solução deverá conter 100µg em cada mL, logo em 2mL devemos pesar;

100µg----------1mL

x µg ----------2mL ; X. 1 = 100. 2; X = 200/1= 200µg.

Como 1 µg = 10^{-6}g (ver prefixos mo módulo1), 200µg = 200. 10^{-6}g ou $2{,}00.10^{-4}$g ou 0,0002g

Para pesar esta quantidade tão pequena, devemos usar uma balança analítica de 5 casas decimais de g, como mostrado na figura 5.1 a seguir. As 5 casas são necessárias, e podemos medir com certa precisão 0,00020g nesta balança. Completamos depois o volume até 2mL com DMSO, em um balão volumétrico.

Figura 5.1. Balança digital.

Outro método para a preparação de soluções muito pouco concentradas é a **diluição seriada** (ou diluição sucessiva) desta primeira solução. Veremos um exemplo mais adiante nesta unidade.

.

EXERCÍCIOS DE FIXAÇÃO

5.1. Calcule a massa de um soluto para preparar cada uma das seguintes soluções aquosas;

(a) 5mL de uma solução 10%p/v.
(b) 25L de uma solução 0,1%p/v

5.2. Calcule o volume de álcool para adicionar em água para preparar as seguintes soluções.

(a) 100mL de solução 2,5%v/v.
(b) 20L de solução 20%v/v.

5.2 MOLARIDADE

Outra forma muito importante e usual de expressarmos a concentração de um soluto, é a relação entre o número de mols deste soluto dissolvido em cada litro de solução. Esta é a **molaridade** (M) da solução, representada matematicamente pela equação 4.

Molaridade = nº mols soluto / litro da solução (4)

a unidade de Molaridade (M) é o mol/L

Exercício resolvido 5.5

Qual a molaridade de uma solução, onde 10g de glicose ($C_6H_{12}O_6$) foi dissolvida em água, até completar 250mL de solução?

Resolução:

(a) Cálculo da massa molar da glicose: $C_6H_{12}O_6$ [(12x6)+12+(16x6)]= 180g/mol

(b) Cálculos do número de mols contidos em 250mL de solução.

180g----------1mol
10g----------xmol , x.180=10.1; x= 10/180=0,05556 mols/250mL

(c) cálculo da molaridade. Como molaridade representa o número de mols do soluto em 1L de solução, e temos 0,05556 mols em 250mL ou 0,25L, então;

0,05556 mols----------0,25L
x mol----------1,00L ,

0,25.x = 1. 0,05556; x=0,05556/0,25=0,22224 M ou "arredondando" para uma casa decimal apenas = 0,2M

Exercício resolvido 5.6

Deve-se preparar, para uma avaliação biológica, 5mL de uma solução 0,1M de um composto de massa molar conhecida (fórmula molecular = $C_{10}H_8N_2O_3$). Quanto deste fármaco se deve pesar?

Resolução:

(a) Cálculo da massa molar do composto. $C_{10}H_8N_2O_3$ [(10x12)+8+(2x14) +(3x16)]=204 g/mol

(b) Uma solução 0,1M tem 0,1 mols em cada litro de solução. Assim, para preparar litro de solução 0,1M devemos pesar 0,1 x 204 = 20,4g de composto para 1L. Como 1L = 1000mL e temos que preparar apenas 5mL de solução, o peso necessário é:

20,4g----------1000mL
x g-------- , x.1000=20,4 . 5 logo, x = 0,102g ou 102mg do composto.

Exercício resolvido 5.7

Qual a molaridade de uma solução aquosa concentrada de ácido clorídrico 37%p/v? e de uma solução diluída 1%p/v?

Resolução;

(a) A massa molar de HCl= 36,5g/mol. Em 1L de solução aquosa de 37% p/v de HCl temos 370g de HCl (37g em 100mL , logo 370g em 1000mL=1L). a molaridade é o número de mols em um litro e assim, n^o mols = m/mol; 370/36,5= 10,14M.
(b) na solução 1% p/v temos 10g de HCl em 1000mL (1L). n^o moles = 10/36,5= 0,27M.

5.3 DILUIÇÃO

Em um laboratório de química ou de biologia, preparam-se soluções de concentrações menores a partir de soluções "estoque' mais concentradas. Chamamos de **diluição**, a transformação de uma solução mais concentrada em outra mais diluída. O processo de diluição se faz entre a concentração da solução mais concentrada (C_c), volume da solução mais concentrada (V_c), concentração da solução mais diluída (C_d) e volume da solução mais diluída (V_d), mediante a equação 5.

$$C_c \times V_c = C_d \times V_d \qquad (5)$$

Conhecendo três destes quatro membros desta equação, facilmente encontramos o quarto membro. Vejamos alguns exemplos.

Exercício resolvido 5.8
Uma solução aquosa de ácido clorídrico concentrado (ácido muriático) tem concentração igual a 37% p/v. Quanto mL de HCl concentrado devemos pipetar para preparar 1L de uma solução 1% p/v?
Resolução;

(a) como C_c=37%; C_d=1%; V_d=1L são conhecidos e usando a fórmula $C_c \times V_c = C_d \times V_d$; temos:
$37 \times V_c = 1 \times 1$; $V_c = 1/37 = 0,027$L ou 27mL

Exercício resolvido 5.8

Quanto se deve pesar de hidróxido de sódio (NaOH, sólido branco em formas de "lentilhas") para preparar 0,5 L de uma solução aquosa 5M? Quandos mL desta solução 5M se deve retirar e diluir em água, para preparar 1L de uma solução 0,1M?

Resolução:

(a) 1 mol de NaOH = (23+16+1)= 40g/mol. Para preparar 1L de solução 5M temos que pesar 5x40=200g de NaOH. Para 0,5L, pesamos a metade, 100g.

(b) para diluir, usamos a equação C_c x V_c =C_d x V_d, onde C_c=5M, V_c=?, C_d=0,1M, V_d= 1L; então 5 x V_c = 0,1 x 1; V_c= 0,1/5= 0,02L ou 20mL.

5.4 ÁCIDOS E BASES EM MEIO AQUOSO

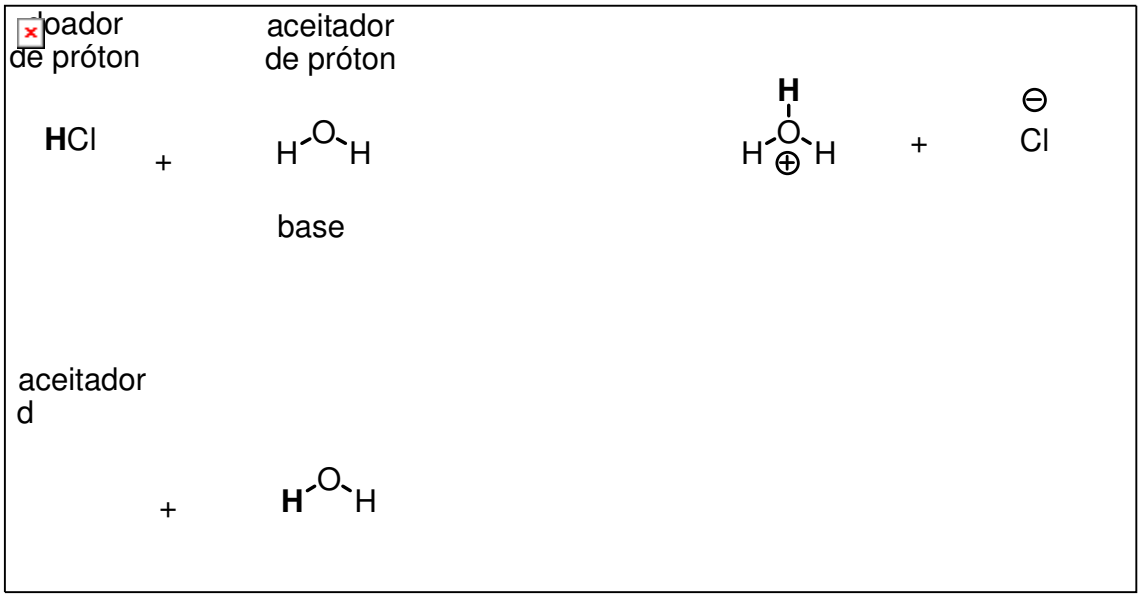
Entre as principais funções químicas os **ácidos** e as **bases** são sem dúvida as mais importantes. Na antigüidade, as propriedades de sabor eram importantes na caracterização das substâncias. Por exemplo, a palavra **ácido** vem do latin *acere*, que significa azedo, e produtos que tinham esse sabor, como o vinagre, o leite coalhado e o suco de limão, eram considerados ácidos. Na verdade a palavra vinagre vem do francês vin= vinho aigre= azedo (vinho azedo) e realmente a oxidação do álcool contido no vinho leva a um vinho de gosto azedo e não saboroso. Entretanto este é bom para temperar saladas.

Os ácidos têm propriedades químicas semelhantes, como reagir com muitos metais liberando o gás hidrogênio (H_2) e com o calcário ($CaCO_3$), liberando gás carbônico (CO_2).

O termo **"álcalis"**, por outro lado, é derivado do árabe e usado para caracterizar a propriedade das cinzas obtidas pela queima de certas plantas, ricas em carbonato de potássio. A palavra **base** foi introduzida no século XVIII, e praticamente substituiu a denominação "álcalis".

As propriedades dos ácidos são neutralizadas em presença de quantidades suficientes de bases e vice-versa.

Em 1923 **Brönsted** & **Lowry**, em trabalhos independentes, propuseram uma teoria que vem sendo usada até os dias de hoje. De acordo com estes autores, "ácidos, são espécies (moléculas neutras ou íons), que são doadoras de próton (H^+) para uma base e base, são espécies (moléculas neutras ou íons), que são aceitadoras de próton de um ácido". A conseqüência disto é que **a reação de um ácido com água aumenta a concentração do cátion hidrônio (H_3O^+) na solução e a reação de uma base com água aumenta a concentração do ânion hidroxila (OH^-) na solução** (esquema 5.1)**.**



Esquema 5.1. Equação químicas do tipo ácido base.

A **concentração molar do íon hidrônio** (simbolizado por **$[H_3O^+]$**) em água pura é igual a **concentração molar do íon hidroxila** (simbolizado por **$[OH^-]$**) em água pura, iguais a 0,0000001 M ou 10^{-7} M . A adição de ácidos para esta água pura, torna a $[H_3O^+] > [OH^-]$ nesta mistura e a adição de bases torna a $[H_3O^+] < [OH^-]$. Por exemplo, uma solução 0,1 M de HCl em água, tem $[H_3O^+] = 10^{-1}$ M (0,1M), concentração muito maior que em água pura. Por outro lado, uma solução de NaOH 0,1M tem $[OH^-] = 10^{-1}$ M.

Uma vez que a $[H_3O^+]$ e a $[OH^-]$ são normalmente muito pequenos, usamos por convenção a **escala logarítmica** para expressa-la. Assim, usamos o valor de **potencial hidrogeniônico** (**pH**) como:

[illegible] = -log $[H_3O^+]$	(1)	pOH = -log $[OH^-]$	) 3)
$[H_3O^+]$ = 10^{-pH}	(2)	$[HO^-]$ = 10^{-pOH}	(4)

Lembrete matemático (propriedade dos logarítmos);

sendo o **log x =n, temos que x =10^n**

se x = $[H_3O^+]$ e n = -pH

log $[H_3O^+]$ = **-** pH, então $[H_3O^+]$ = 10^{-pH}

Exercício resolvido 5.9

Qual o pH da água pura? E o pOH?

Resolução:

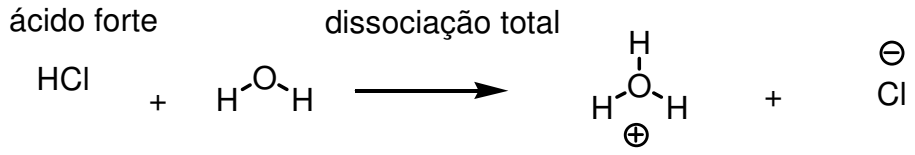
Em água pura, $[H_3O^+]$ = $[OH^-]$= 10^{-7} M. Então pH = -log 10^{-7} = 7. Como pH + pOH =14, pOH= 14-7=7.

Exercício resolvido 5.10

Sabendo-se que o HCl é um ácido forte em água, qual o pH de uma solução aquosa de ácido clorídrico 0,2M?

Resolução:

Consideramos um ácido forte em meio aquoso, o ácido que se encontra totalmente ionizado na água. Por exemplo, se adicionarmos 1 mol de HCl em água, no final da reação teremos 1mol de íon hidrônio e 1 mol de íon cloreto.



Assim, em uma solução 0,2M de HCl em água terá $[H_3O^+]$=0,2M. Como

pH= - log $[H_3O^+]$; pH = - log 0,2; com auxílio de calculadora científica encontramos que pH = 0,6989 ou pH= 0,7.

Exercício resolvido 5.11

Qual o pH de uma solução de NaOH 0,3M, sabendo que NaOH é uma base forte?

Resolução;

Como estamos adicionando uma base na água pura, vamos expressar o valor de pOH = -log$[OH^-]$ ou pOH = - log 0,3 = 0,52. como pH+pOH=14; pH=14-0,52= 13,48.

Medidas de pH em meio aquoso são feitas na faixa de 0-14. Medimos exatamente o valor do pH de soluções usando um pHmetro (pronunciamos "peagâmetro"), mostrado na figura 5.2. Podemos avaliar o pH de uma solução usando papeis indicadores universais.

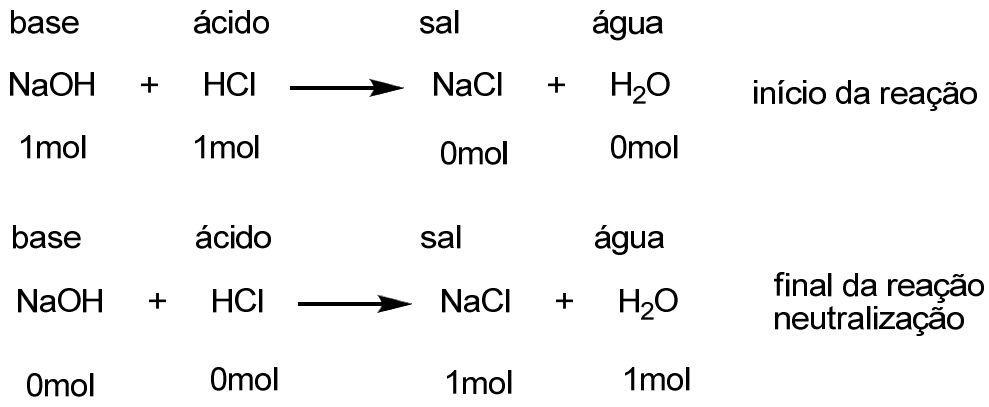
um pHmetro digital

papel indicador universal

Figura 5.2. medidores de pH.

5.5 TITULAÇÃO

A reação entre um ácido e uma base é chamada de **reação ácido-base**. Se um ácido reage totalmente com a mesma quantidade de uma base, obtemos uma solução neutra de pH=7 e esta reação é denominada de reação de neutralização (esquema 5.2).



Esquema 5.2. Reações de neutralização.

Em laboratórios de química ou biologia, necessitamos preparar uma solução de um ácido ou de uma base com a concentração molar rigorosamente aferida, para estudos experimentais. Normalmente, compramos uma solução comercial padrão de um ácido (por exemplo, 0,5M de HCl) e usamo-la para medir a concentração de soluções preparadas de NaOH de diversas concentrações. Este processo chama-se de **titulação** de soluções, onde o título é a exata concentração molar da solução. Vejamos um exemplo.

Exercício resolvido 5.12

10mL de uma solução padrão de HCl 0,5M foi necessária para neutralizar completamente 20mL de uma solução de NaOH de título (concentração) desconhecida. Qual o título (concentração molar) desta solução de NaOH?

Resolução:

Em uma reação de neutralização, o número de mols de HCl contido mos 10 mL de solução padrão que foi adicionado, tem que ser exatamente igual ao número de moles existente em 20mL da solução de NaOH de concentração desconhecida.

(a) Cálculo do número de mols de HCl consumidos na neutralização.

Em 1000mL (1L) de solução 0,5 mol. Então, em 10 mL (ou 0,01L) existem;

1L----------0,5 mols
0,01L----------X mol, X=(0,5 . 0,01)/1= 0,005mols

(b) Cálculo do titulo da solução de NaOH.

Em 20 mL de solução de NaOH de título desconhecido, temos 0,005 mols. Então;

1L----------X mols
0,02L----------0,005 mols, X=(0,005 . 1)/0,02= 0,25molsl/L= 0,25M

EXERCÍCIO DE FIXAÇÃO 5.3.

Em uma titulação de solução aquosa de 50 mL de ácido bromídrico, gastou-se 10 mL de solução aquosa padrão de NaOH 1M. Qual o título desta solução de ácido bromídrico?

UNIDADE 6. A TERMODINÂMICA E A CINÉTICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS.

Durante o estudo da química, você já deve ter-se feito as seguintes perguntas: (a) por que algumas reações acontecem e outras não? Por que certas reações são mais rápidas que outras? A primeira pergunta é explicada pela **termodinâmica** e a segunda pela **cinética**, temas abordados nesta unidade.

6.1-TERMODINÂMICA

CONSERVAÇÃO DA ENERGIA

A **termodinâmica** é a ciência que estuda transformações entre diferentes formas de **energia** e o **trabalho** que essa energia possa produzir

Energia potencial química: a energia de atração entre os átomos, a energia envolvida na transferência de elétrons em uma reação de oxi-redução, atração eletrostática; energia das ligações químicas.

Energia cinética: a energia do movimento dos átomos e moléculas.

As transferências ou transformações de energia ocorrem entre o sistema e sua vizinhança, que formam o universo (figura 1). Definimos como **sistema** o objeto de estudo, como por exemplo, uma reação química. A **vizinhança** é tudo o que não faz parte deste sistema. O **universo contém o sistema e a vizinhança**.

Quando a energia do **sistema** diminui (fica mais estável) a mesma quantidade de energia é transferida para a vizinhança tornando a energia do universo constante.

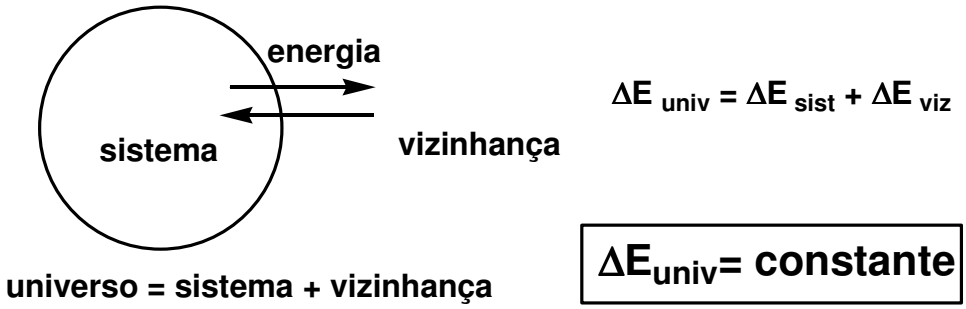


Figura 6.1. Troca de energia entre o sistema e a vizinhança, no universo.

ENERGIA DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS

Vamos estudar a energia envolvida no processo de formação e de clivagem de uma ligação química, por exemplo, na molécula de H_2 (figura 6.2). Imagine dois átomos de hidrogênio muito distantes um do outro. Eles têm uma determinada **energia potencial** que é igual ao dobro da energia potencial de um átomo sozinho. Vamos definir como **sistema** a energia destes dois átomos de hidrogênio.

Quando estes átomos vão se aproximando, a energia potencial do **sistema** vai diminuindo até alcançarem o comprimento ideal entre eles. Este comprimento ideal é o **comprimento da ligação**, que no caso da molécula do H_2 é de 0,74Å, formando-se então a **ligação covalente** H-H(figura 6.2).

Ao formarem esta ligação, a energia potencial destes átomos (sistema) diminui e este **sistema** H-H fica **mais estável** do que antes. Esta energia é a **energia da ligação** H-H ($\Delta E_{sistema}$= **-** 435 kJ/mol). O valor negativo indica que sistema ficou **mais estável** e **liberou** 435 kJ/mol para a vizinhança.

Cada tipo de ligação química apresenta uma energia diferente e alguns valores estão mostrados na tabela 6.1.

Formar uma ligação química entre dois átomos sempre **estabiliza o sistema** em estudo (diminui a sua energia) e **liberando energia** para a vizinhança. Assim, é necessária que haja liberação **desta mesma quantidade de energia** para a **vizinhança**, de forma que a energia do **universo** (energia do sistema + energia da vizinhança) continue a mesma e a primeira lei da termodinâmica seja respeitada.

Por outro lado, **romper uma ligação química sempre aumenta a energia do sistema em estudo e energia da vizinhança deve ser transferida para o sistema.** Por exemplo, para romper uma ligação H-H (figura 6.2) o **sistema** de estudo fica $\Delta E_{sist.}$=+435 kJ/mol mais energético, absorvendo 435kJ/mol da vizinhança.

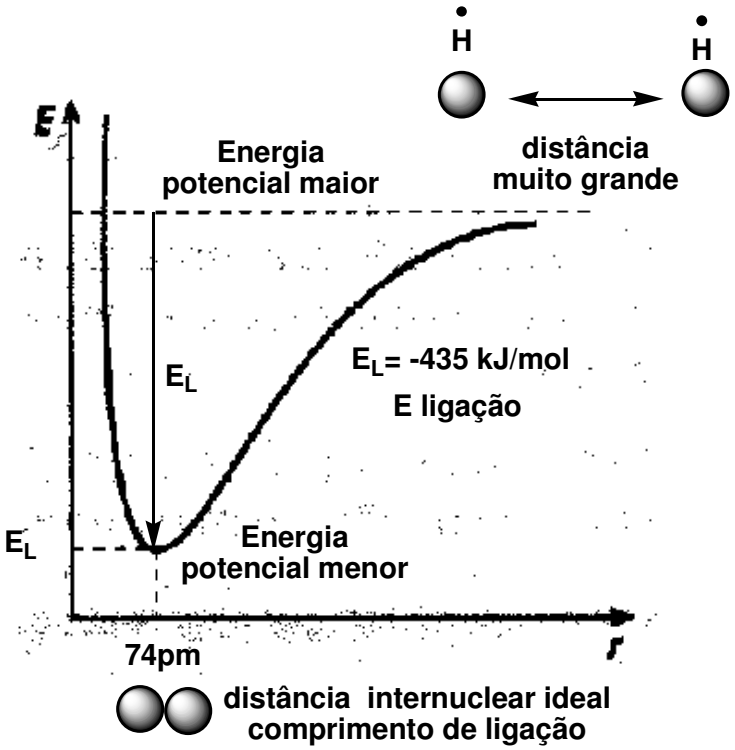


Figura 6.2 . Gráfico de energia versus distancia inter-atômica .

Representamos a variação de **energia térmica** com o símbolo **ΔH** (**variação de entalpia** = variação de calor) sendo classificado processo **endotérmico** quando ocorre o **aumento de energia do sistema** ($\Delta H>0$, positivo) e **exotérmico** quando ocorre a **diminuição de energia do sistema** ($\Delta H<0$, negativo).

Note que **os valores das energias de formação e de rompimento de um mesmo tipo de ligação química são sempre iguais em valor relativo (valores modulares), mas com os sinais invertidos.** Como tudo na vida depende do referencial, o sinal tem como referência o **sistema em estudo**.

A **Bioenergética** descreve a forma que os organismos vivos capturam, transformam e usam energia na forma de trabalho. Os organismos vivos obtêm

a sua energia direta ou indiretamente da energia radiante da luz solar, através da **fotossíntese**.

Exercício resolvido 6.1.

Considere a reação de fotossíntese (ocorrendo em presença de luz e de clorofila) e a reação de combustão da glicose representada a seguir:

$$6CO_2(g) + 6H_2O(l) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \text{ fotossíntese}$$
$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l) \text{ combustão}$$

Sabendo-se que a energia envolvida na combustão de um mol de glicose é de $\Delta H = -2800kJ$, ao sintetizar meio mol de glicose, a planta:

a) libera $1,4 \times 10^6$ J. b) libera $2,8 \times 10^6$ J. c) absorve $1,4 \times 10^6$ J.
d) absorve $2,8 \times 10^6$ J. e) absorve $5,6 \times 10^6$ J.

Resposta: Para que a primeira lei da termodinâmica seja obedecida, a mesma energia liberada pelo sistema (reação) para a vizinhança na combustão da glicose deve ser absorvida pelo sistema, a partir da vizinhança, na reação da fotossíntese. Assim, a planta (sistema) absorve + 2800kJ da vizinhança para sintetizar 1 mol de glicose, ou +1400kJ por meio mol (1400kJ= 1400000J= $1,4 \times 10^6$J, letra c)

Grande parte das biomoléculas é formada por ligações covalentes entre os átomos de C, H, O, N, P, S e os valores das principais energias de ligações (denominadas de variações de **entalpia**, ΔH) entre estes átomos estão tabeladas a seguir. Define-se como **entalpia** (H) a quantidade de calor envolvida em um processo químico (ou físico) a pressão constante. Os químicos estão interessados nas **variações de energia** que acompanham as transformações químicas, sendo a variação da entalpia ($\Delta H = H_{produto} - H_{reagente}$) usual para avaliarmos a **termoquímica das reações**.

Tabela 1. Energias das ligações de alguns tipos de sistemas.

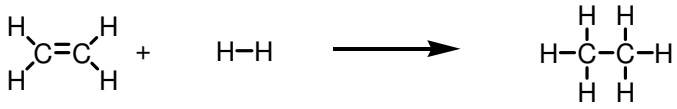
Tipo de ligação	ΔH ligação (kJ/mol)	Tipo de ligação	ΔH ligação (kJ/mol)
O-H	461	C-S	260
H-H	435	N-O	222
P-O	419	S-S	214
C-H	414	C=O	712
N-H	389	C=N	615
C-O	352	C=C	611
C-C	348	P=O	502
S-H	339	C≡C	816
C-N	293	N≡N	930

Para calcular o **balanço energético de uma reação**, soma-se toda a energia que o sistema necessita receber da vizinhança para **romper** as ligações químicas (dica: esqueça, neste caso, os sinais negativos ou positivos! Some os valores em módulo). Este valor é subtraído da energia que o sistema **libera** para a vizinhança ao formar as novas ligações covalentes.

Se o valor modular (sem considerar o sinal) da *energia necessária para romper as ligações envolvidas no sistema for maior que a liberada para a vizinhança ao formar as ligações*, a reação será **endotérmica** (o sistema libera menos calor para a vizinhança do que absorve da vizinhança) e o sistema fica mais energético. Entretanto, se a energia que o sistema libera para a vizinhança ao formar as ligações for maior que a energia necessária para romper as ligações durante a reação, a reação será **exotérmica** (o sistema libera mais calor para a vizinhança que absorve da vizinhança). É realmente muito prudente seguir a dica de fazer estes cálculos sem considerar os sinais negativos e positivos, o maior causador de erro pelos estudantes neste tipo de cálculos.

Exercício resolvido 6.2.

Calcule a energia envolvida na reação de hidrogenação do eteno (C_2H_6), para a formação do etano (C_2H_6). Esta reação é exotérmica ou endotérmica?



Resolução:

Σ ligações rompidas 1 C=C + 1 H-H = 611 + 435 = 1046 kJ/mol

Σ ligações formadas 1 C-C + 2x C-H= 348 + 2 x 414=1176kJ/mol

Σ ligações rompidas<Σ ligações formadas, logo a reação é **exotérmica**.

Como a referência é o **sistema**, temos que $\Delta H_{reação}$ = -130kJ/mol

Podemos também calcular o **balaço energético** de uma reação de outra forma. Consultando os parâmetros termodinâmicos das **variações de entalpia padrão de formação** (ΔH^o_f) das moléculas ou dos elementos que são tabelados e disponíveis no sítio da internet http://webbook.nist.gov/chemistry/ e usando a fórmula 1:

$$\Delta H^o_{reação} = \Sigma \Delta H^o_{produtos} - \Sigma \Delta H^o_{reagentes} \quad (1)$$

Onde o símbolo Σ significa *somatório*.

Exercício resolvido 6.3.

Calcule a energia da combustão do metano em fase gasosa.

Resolução:

(a) monte a equação de oxidação balanceada. Use o método do balanceamento por tentativas, explicado na unidade 3.

$$CH_{4\,(g)} + 2O_{2\,(g)} \longrightarrow CO_{2\,(g)} + 2H_2O_{\,(g)}$$

(b) consultar os valores da entalpia de formação em http://webbook.nist.gov/chemistry/

Matéria	ΔH^o_f (kJ/mol)
CH_4	-74,87
O_2	0*
CO_2	-393,51
H_2O	-241,83

*Elementos e moléculas diatômicas simples no estado padrão (25°c, 1ATM) tem $\Delta H^o_f=0$

(c) usando a equação $\Delta H^o_{reação}= \Sigma\Delta H^o_{produtos}-\Sigma\Delta H^o_{reagentes}$, temos:

$\Delta H^o_{reação}= [(-393,51)+(2 \times -241,83)] – [(-74,87)+(0)]= -802,3kJ/mol$

Exercício resolvido 6.4.

Estime a energia envolvida na oxidação total de 1 mol de frutose (açúcar das frutas, $C_6H_{12}O_6$ à CO_2 e água). Esta é uma reação exotérmica ou endotérmica? Ela forneceria energia para o funcionamento do organismo ou consumiria energia do organismo? Quanta energia um uma colher de sopa de açúcar (20g) fornece em kcal/mol?

Resolução:

(a) montar a equação de oxidação balanceada. Usar o método de balanceamento por tentativas, explicado no módulo III.

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

(b) consultar os valores da entalpia de formação em http://webbook.nist.gov/chemistry/

Matéria	ΔH^o_f (kJ/mol)
$C_6H_{12}O_6(s)$	-1265.6
O_2	0
$CO_2(g)$	-393,5
$H_2O(l)$	-285.8

(c) usando a equação $\Delta H^o_{reação} = \Sigma\Delta H^o_{produtos} - \Sigma\Delta H^o_{reagentes}$, temos:

$\Delta H^o_{reação}$ = [(6x - 393,5) + (6 x -285.8)] – [(-1265.6)+(0)]= -2810,7kJ/mol

Exotérmica. O consumo de frutose fornece energia para nosso organismo usar no metabolismo.

Sabendo que 1 kcal=4,184kJ, temos 672kcal/mol.

Como 1 mol de frutose = [[6x12)+12+(6x16)]=180g/mol, temos:

180g----------672kcal
20g----------Xkcal , X = 672.20/180=**75kcal**

EXERCÍCIO DE FIXAÇÃO 6.1.

Calcule a energia que o organismo adquire pelo consumo de 20g de sacarose (açúcar comum, $C_{12}H_{22}O_{11}$, ΔH^o_f=-2221,2kJ/mol)? Será que a frutose é realmente tão "dietética" como dizem?

A ENTROPIA E A SEGUNDA E TERCEIRA LEIS DA TERMODINÂMICA

Uma reação (sistema em estudo) que libera calor para a vizinhança (processo exotérmico) será sempre termodinamicamente favorável (processo espontâneo)? A resposta é não!

Não é somente a variação da entalpia (variação de calor) que indica a espontaneidade de uma reação. Outro parâmetro termodinâmico importantíssimo é a **entropia** (S). A **entropia** é definida como o **nível de desorganização** de um dado elemento ou composto em determinada temperatura. Chamamos de **entropia padrão** (S^o) este valor a 298K e 1 bar (~0,978 atm) de pressão.

A entropia de um cristal perfeitamente formado na temperatura do zero absoluto (0K) é igual a zero (**totalmente organizado**) e esta é a **terceira lei da termodinâmica**.

A entropia vai aumentando com a temperatura e todos os valores reais de entropia são positivos.

Em um processo espontâneo a variação da entropia do universo (sistema+vizinhança) é sempre positiva e esta é a **segunda lei da termodinâmica**.

Como a entropia é o nível de desordem ou da energia vibracional, rotacional e translacional, algumas generalizações podem ser feitas:

1-Em um dado composto ou elemento, a entropia aumenta na ordem sólido→líquido→gasoso.

2-Moléculas maiores, no mesmo estado físico, têm maiores entropias.

3- Reações onde o número de moléculas dos reagentes é menor que o número de moléculas do produto normalmente aumenta a entropia durante a reação.

Podemos calcular a variação da entropia de uma reação, consultando os dados das entropias dos reagentes e produtos envolvidos na reação no sítio da internet http://webbook.nist.gov/chemistry/ e usando a equação 2.

$$\Delta S^{o}_{reação} = \Sigma \Delta S^{o}_{produtos} - \Sigma \Delta S^{o}_{reagentes}. \quad (2)$$

Entretanto, existem reações que diminuem a entropia do sistema (organizam o sistema) e mesmo assim, são espontâneas, devido a liberação de grande quantidade de calor reacional (muito exotérmicas). Na verdade, os dois parâmetros aliados, **variação de entalpia** (calor) e **variação de entropia** (desordem), são fundamentais para estimarmos a espontaneidade reacional.

A ENERGIA LIVRE DE GIBBS E A ESPONTANEIDADE REACIONAL

Nem todo o calor liberado por uma reação está disponível para realizar trabalho, pois certa quantidade desta energia pode estar comprometida na organização do sistema (quando a variação da entropia reacional é desfavorável). Denominamos de **Energia livre de Gibbs** (ΔG) o quanto

efetivamente de energia existe disponível em determinado sistema para realizar trabalho. **O valor de ΔG é que realmente indica se a reação será ou não espontânea.** O ΔG (em kJ/mol) relaciona-se com a variação da entalpia (ΔH, em kJ/mol) e a variação da entropia (ΔS, em J/K.mol) e é dependente da temperatura (em kelvin), de acordo com a seguinte equação 4

$$\Delta G_f^o = \Delta G_f^o{}_{produtos} - \Delta G_f^o{}_{reagentes} \qquad (4)$$

$$\Delta G_f^o = \Delta H_f^o - T\,\Delta S_f^o$$

ΔG >0 não espontânea (endergônica)
ΔG <0 espontânea (exergônica)
ΔG =0 equilíbrio químico

Os valores padrão são a 298K e em 1atm e representado pelo sobrescrito °. Os parâmetros termodinâmicos de ΔG^o_f podem também ser encontrados no sítio da internet http://webbook.nist.gov/chemistry/.

Exercício resolvido 6.5.

Consulte os valores de ΔG_f^o e diga se a reação de oxidação da síntese do etanol a partir de grafite, gás hidrogênio e gás oxigênio é um processo espontâneo. Qual o valor de $\Delta G^o_{reação}$?

Resolução:

A reação balanceada é:

$$2C_{(grafite)} + 3H_{2(g)} + 1/2\ O_2 \longrightarrow C_2H_6O$$

Os valores de ΔG_f^o de $C_{(grafite)}$, $H_{2(g)}$, $O_{2(g)}$ são = zero, pois estão nas formas elementares.$C_2H_6O(l)$= -174,7 kJ/mol. Usando estes valores, temos; $\Delta G_{reação}^o = \Delta G_{produtos}^o - \Delta G_{reagentes}^o$; $\Delta G_{reação}^o$ = (-174,7)-(0)= -174,7 kJ/mol. Como o valor de ΔG é negativo, a reação é **espontânea**.

A síntese do etanol não é feita desta forma. Ela é feita no Brasil pela **biofermentação** do açúcar da cana, ou de outras fontes de açucares como a

beterraba (em outros países). A síntese química do etanol pode ser feita pela hidratação catalítica do etileno.

Exercício resolvido 6.6.

Preveja se a combustão do etano é uma transformação espontânea ou não espontânea nas condições padrão.

matéria	ΔH_f^o kJ/mol	ΔS_f^o J/K.mol	matéria	ΔH_f^o kJ/mol	ΔS_f^o J/K.mol
$C_2H_{6(g)}$	-83,85	229,2	$NaOH_{(aq)}$	-469,15	48,1
$O_{2(g)}$	0	205,07	$HCl_{(aq)}$	-167,159	56,5
$CO_{2(g)}$	-393,509	213,74	$NaCl_{(aq)}$	-407,27	115,5
$H_2O_{(g)}$	-241,83	188,84	-	-	-

Resolução.

1- A reação de combustão do butano balanceada é:

$$2C_2H_6 + 7O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 6H_2O$$

(a) Usando a equação $\Delta H^o_{reação} = \Sigma\Delta H^o_{produtos} - \Sigma\Delta H^o_{reagentes}$, temos: $\Delta H^o_{reação}$= [(4x-393,509)+(-241,83x6)]-[(2x-83,85)+(0)]=-2857,3kJ/mol

(b) Usando a equação $\Delta S^o_{reação} = \Sigma\Delta S^o_{produtos} - \Sigma\Delta S^o_{reagentes}$, temos: $\Delta S^o_{reação}$= [(4x231,74)+(6x188,84)]-[(2x229,2)+(7x205,07)]=+166,11J/K.mol

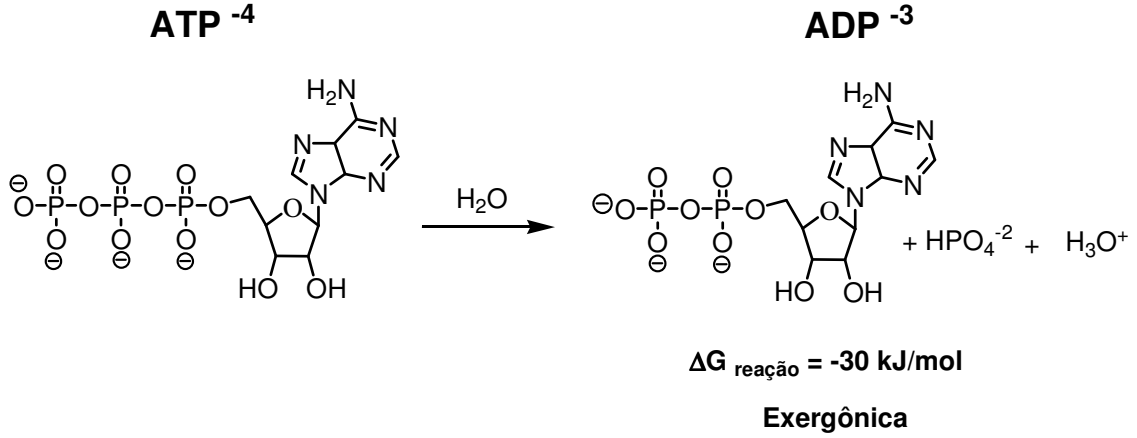
(c) Usando a equação $\Delta G_{reação} = \Delta H^o_{reação} - T.\ \Delta S^o_{reação}$,temos: $\Delta G_{reação}$= [(-2857,3kJ/mol)]-[(298)x(+166,11J/K.mol)]x 1/1000J/kJ=-2807,8kJ/mol

Como a variação da energia livre de Gibbis é negativa a reação é **exergônica**

EXERCÍCIO DE FIXAÇÃO 6.2.

Consulte parâmetros termoquímicos na tabela anterior e preveja se a reação do hidróxido de sódio 1M com o ácido clorídrico 1M é espontânea ou não espontânea.

Células e organismos necessitam realizar trabalho para a manutenção da vida, crescimento e para sua reprodução, tais como (a) trabalho químico: síntese dos componentes celulares; (b) trabalho osmótico: acúmulo e retenção de sais e outros compostos contra gradiente de concentração; (c) trabalho mecânico: contração muscular e movimentação de flagelos. Base química para a grande variação de energia livre de Gibbis está associada à hidrólise do **ATP** (trifosfato de adenosina) para o **ADP** (difosfato de adenosina) que fornece 30 kJ/mol de energia disponível (reação exergônica) para a execução de diversas outras reações endergônicas nos organismos vivos.



6.2-CINÉTICA QUÍMICA

Por que será que o gás butano, o papel e a madeira não entram em combustão naturalmente, mesmo sendo processos altamente espontâneos? O papel não pega fogo sozinho (ainda bem!).

Se um pedaço de madeira ficar em repouso sem presença de fogo, ele estará estável por milênios. Estas reações tão espontâneas não ocorrem, ou será que ocorrem tão lentamente que não as percebemos?

Estas perguntas são explicadas pela **cinética química**.

A **cinética química** é uma ciência que estuda a velocidade das reações químicas

Para que uma reação química ocorra é necessário fornecer certa quantidade de energia. Esta energia é chamada de **energia de ativação, E_a** de uma reação.

Esta energia, geralmente na forma de calor, favorece a **colisão** entre moléculas para o **rompimento das ligações químicas** entre os átomos e o favorecendo da **formação de novas ligações químicas**.

A energia de ativação (E_a) é inversamente proporcional à constante de velocidade (k), que expressa a velocidade de uma reação. Por outro lado, E_a e **diretamente proporcional_**à quantidade de colisões, chamada de **freqüência de colisões**, simbolizada pela letra **A**), expressada matematicamente pela **equação de Arrhenius** (figura 6.1).

$$E_a = - R \,.T.\, ln \left(\frac{k}{A} \right)$$

E_a *= energia de ativação para a reação ocorrer*
k *= constante de velocidade da reação*
A*= frequencia (quantidade) de colisões.*
R*= constante universal dos gases*
ln*= logarítmo natural (neperiano)*

Figura 6.1. A equação de Arrhenius.

Isto significa que quanto maior a energia necessária para que a reação ocorra (**E_a grande**), mais lenta esta reação ocorrerá (**k pequeno**). Note que é o **sinal negativo** na equação de Arrhenius que relaciona estes dois parâmetros.

Numa linguagem meramente ilustrativa, podemos entender estas relações de energia reacional imaginando um jogo de vôlei (figura 6.2).

A altura que a bola parte (da mão do jogador) seria a energia dos reagentes e tem uma determinada energia potencial.

Este jogador tem que lançar a bola com uma energia necessária para ultrapassar a altura da rede. Bolas lançadas com energias menores irão bater na rede e não ultrapassam para o outro lado (o dos produtos). Não importa se o lançador jogar muitas vezes (grande freqüência de colisões, termo **A** na equação de Arrhenius) se estes lançamentos forem de energia insuficiente. Entretanto, uma maior freqüência de colisões (A) aumenta a probabilidade do

jogador acertar a energia suficiente e da bola passar pela rede (figura 6.2). Em outras palavras, a freqüência de choques entre as moléculas aumenta a velocidade da reação. A energia necessária para ultrapassar a rede é a **energia de ativação** (E_a) (figura 6.2).

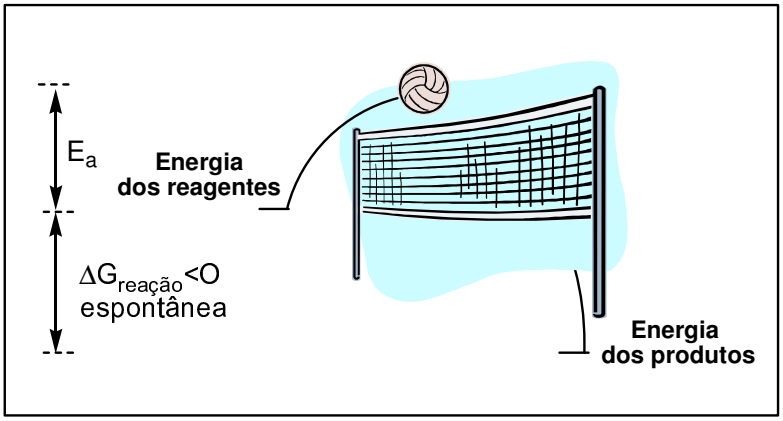


Figura 6.2. Uma analogia pedagógica entre o jogo de vôlei e a energia de ativação de reações químicas.

A bola na figura 6.2 está no ponto mais alto (maior energia potencial) do percurso entre a mão (os reagentes) e o chão (os produto). Quimicamente, chamamos esta posição máxima energética de **estado de transição** (E.T.), pois este é o ponto limite de transição entre os reagentes e os produtos.

Após vencer esta barreira energética (**E_a**), a bola (ou melhor, a reação), segue facilmente seu curso até o chão (produtos). Note que a **energia potencial** da bola na mão do lançador (reagentes) é maior (mais energético) que a energia potencial da bola no chão (produtos). Entretanto, o caminho permitido (**mecanismo da reação**) exige que a bola ultrapasse a rede. O caminho direto entre a mão (reagentes) e o chão (produtos) é proibido (isto também vale na regra do vôlei!).

Assim, uma reação pode ser **termodinamicamente espontânea**, mas se ela tiver uma **alta energia de ativação**, ela será **muito lenta**, ou até imperceptível de ser notada no tempo usual de laboratório.

A combustão de hidrocarbonetos, madeira, papel são reações espontâneas, mas necessitam de alta energia de ativação (o fogo!) para iniciarem. Depois de esta energia ser obtida, a reação continua rapidamente

sem parar, até a formação completa de CO_2 e H_2O, com liberação de grande quantidade de energia para a vizinhança ($\Delta G<0$).

Resumindo:

1-quando a energia dos reagentes é maior que a dos produtos, a reação é espontânea e quando ela ocorre há liberação de energia do sistema para a vizinhança. Entretanto, isto **não garante** que esta ocorra rapidamente.

2- a **velocidade** de uma reação depende da diferença entre as energias dos reagentes e do estado de transição. Quanto **menor** a diferença de energia entre os **reagentes** e o **estado de transição**, menor a **energia de ativação (E_a)** e maior a **constante de velocidade** (k), sendo **mais rápida a reação**.

Exercício resolvido 6.7.

Com base nos dados de $\Delta G_{reação}$ e da E_a, diga se as reações são ou não espontâneas, qual delas libera mais energia a vizinhança e qual entre elas é a mais lenta.

(a) $NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$ E_a = 132kJ/mol e $\Delta G_{reação}$= -226kJ/mol

(b) $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ E_a = 10kJ/mol e $\Delta G_{reação}$= -200kJ/mol

Resolução:

Observando os valores $\Delta G_{reação}$ concluímos que a reação (a) é mais exergônica (ΔG mais negativo) entre as duas. Por outro lado esta mesma reação (a) é bem mais lenta que a reação (b), pois a sua E_a é bem maior.

Este é um bom exemplo onde uma reação pode ser mais exergônica e não ocorrer mais rapidamente.

CATALISADORES

Muitas vezes o químico necessita aumentar a velocidade de uma reação, objetivando diminuir custos de produção industrial de um dado produto (por exemplo). Uma maneira mais eficiente e muito usada em química para acelerar reações é o uso de um **catalisador** durante a reação.

Um catalisador é uma substância que **aumenta a velocidade de uma reação**, mas não é consumido durante a reação e não aparece na equação balanceada. Um catalisador muda o caminho da reação (**mecanismo**), não altera a energia dos reagentes e a dos produtos, mas **abaixa a energia do estado de transição**. Compreender exatamente a ação dos catalisadores não faz parte deste texto introdutório, mas saber que ele **diminui a E_a da reação** é muito importante.

Por exemplo, hidrogênio e oxigênio gasosos são virtualmente inertes à temperatura ambiente, mas reagem rapidamente quando expostos ao metal **platina**, que por sua vez é o catalisador da reação.

$$H_2(g) + 1/_2\ O_2 \xrightarrow{\text{não ocorre}} H_2O(g)$$

$$H_2(g) + 1/_2\ O_2 \xrightarrow[\text{rápido}]{\text{Pt (em pó)}} H_2O(g)$$

No meio biológico, a maioria das reações tem alta energia de ativação e só ocorrem em presença de **enzimas**, que são os **catalisadores naturais**. Por exemplo, a oxidação da glicose ocorre mais rapidamente em presença de enzima, pois diminui E_a desta reação (figura 6.3). Entretanto, note que a energia dos reagentes e dos produtos permanece inalterada.

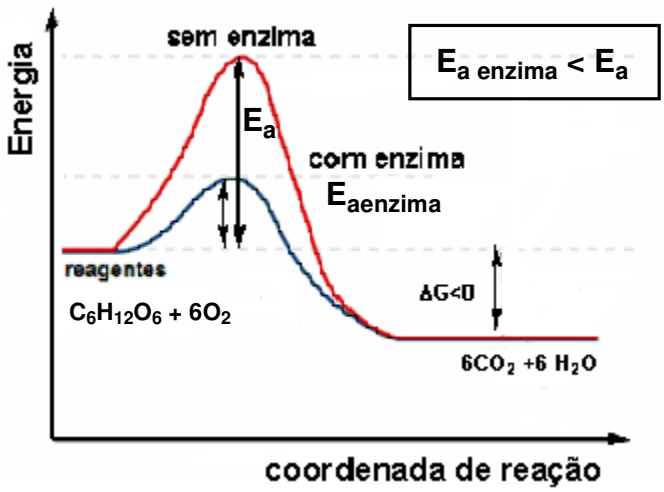


Figura 6.3. A ação das enzimas na aceleração de reações.

As Enzimas

A qualquer momento, todo o **trabalho** dentro de uma célula está sendo feito por **enzimas**. Se você compreende a ação das enzimas, entende o metabolismo celular. Uma bactéria como a *E. coli* possui cerca de mil tipos diferentes de enzimas imersos no seu citoplasma.

Enzimas têm propriedades extremamente interessantes que fazem delas máquinas de produzir reações químicas. O propósito da enzima de uma célula é permitir que essa faça reações químicas com bastante rapidez. E são essas reações que permitem que as células construam ou separem coisas conforme a necessidade. É assim que uma célula cresce e se reproduz. Simplificando bastante, uma célula nada mais é do que um saco cheio de reações químicas possibilitadas pelas enzimas. Uma enzima age como um **catalisador** muito eficiente para uma determinada reação química. Ela aumenta muito a velocidade dessa reação. Por exemplo, o açúcar maltose é feito de duas moléculas de glicose ligadas. A **enzima maltase** tem um formato específico que lhe permite **quebrar a ligação e liberar dois pedaços de glicose** (figura 6.4). A única coisa que a maltase pode fazer é quebrar moléculas de maltose, mas ela faz isso de maneira muito rápida e eficiente.

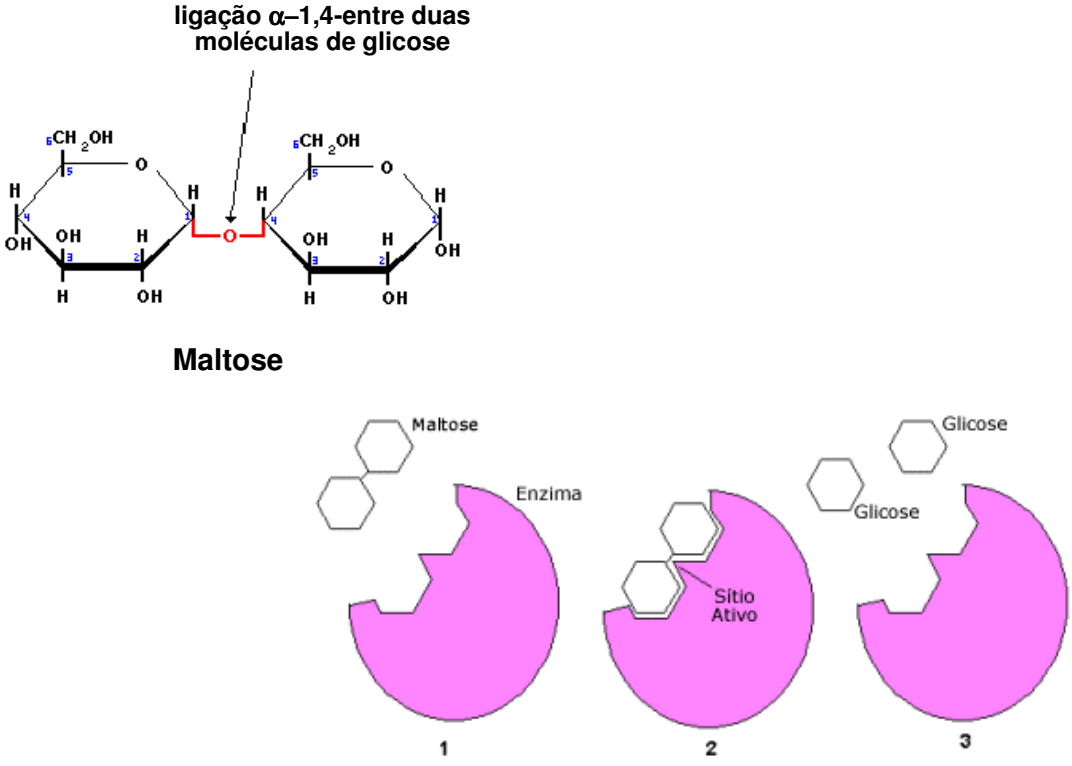


Figura 6.4. O mecanismo de ação da maltase no metabolismo da maltose.

A maltose é composta por duas moléculas de glicose ligadas (1, figura 6.4). A enzima **maltase** é uma proteína que tem um formato perfeito para aceitar uma molécula de maltose e quebrar essa ligação (2, figura 6.4). As duas moléculas de glicose são liberadas (3, figura 6.4). Uma simples enzima maltase (figura 6.5) consegue quebrar mais de mil ligações de maltose por segundo, mas somente irá funcionar com moléculas de maltose.

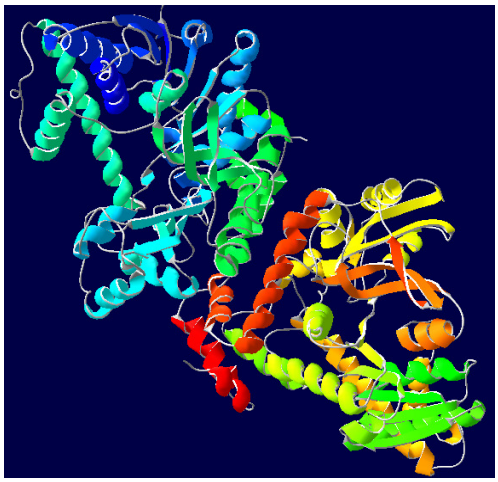


Figura 6.5. Estrutura cristalográfica (raios x) de um cristal da enzima maltase (uma proteína), obtida no banco de estruturas cristalográfico PDB (http://www.rcsb.org/pdb/home/home.do) .

Outros tipos de enzimas podem colocar átomos e moléculas juntos. Separar e juntar moléculas é o trabalho das enzimas, e há uma enzima específica para cada reação química necessária para que a célula funcione corretamente.

UNIDADE 7. PROPRIEDADES DO ESTADO GASOSO, DAS SOLUÇÕES, MOLALIDADE, PORCENTAGEM EM MASSA E PRESSÃO OSMOTICA

Os três **estados físicos** mais comuns da matéria são os estados gasoso, líquido e sólido. O **estado gasoso** é a formas mais simples da matéria, pois neste estado, as moléculas estão bem afastadas uma das outras, não interagindo significativamente entre elas. O estado gasoso não tem volume definido e o volume de um gás é o volume do recipiente que ele está contido.

No **estado líquido** as moléculas estão mais próximas entre si, podendo exercer mais efetivamente as **forças intermoleculares,** como as fortes ligações de hidrogênio na água líquida (reveja a unidade 4).

O **estado sólido** é bem mais organizado e as moléculas estão muito próximas, formando uma rede cristalina "empacotada". Estudaremos nesta unidade, como o conhecimento das propriedades dos gases, líquidos e sólidos e das soluções fundamental para a compreensão da natureza e dos sistemas biológicos. Estudaremos nesta unidade 7 algumas das principais propriedades dos estados gasosos e das soluções.

7.1. DEFINIÇÃO DE UM GÁS E UM VAPOR. CNATP e CNTP

Um **gás** é uma substância que se encontra no **estado gasoso** nas **condições normais ambientais da temperatura e pressão** (**CNATP**, 298,15K de temperatura e 1 bar de pressão). Exemplos de gases comuns encontrados na nossa atmosfera são o gás oxigênio (O_2) e o gás nitrogênio (N_2), principais componentes do ar.

Atenção, pois **vapor não é igual a gás**. Quando uma substância líquida (ou sólida) nas condições **CNATP** é colocada em outra condição (aquecida, por exemplo) e ela muda para o **estado gasoso**, classificamo-la como **vapor**. Assim, o nitrogênio (N_2) é um gás, pois ela está no estado gasoso nas CNATP e a água no estado gasoso é um **vapor**, pois ela só se encontra neste estado gasoso em uma temperatura igual ou superior a 100^{o}C.

CNTPA ≠ CNTP

CNATP = condições normais **ambientes** de temperatura e pressão

P=0,987atm e T=25^{o}C ou 298,15K

CNTP = condições normais de temperatura e pressão,

P=0,1atm e T=0^{o}C ou 273,15K

Atualmente as **CNATP** são mais aceitas pelos químicos e físicos

7.2. A RELAÇÃO ENTRE PRESSÃO, VOLUME, NÚMERO DE MOLS E TEMPERATURA NO ESTADO GASOSO

As **variáveis** que definem um gás perfeito (ou gás ideal) são: o **número de mols** (**n**); o **volume** do recipiente onde este gás está contido (**V**); a **pressão** que este gás exerce no recipiente (**P**); e a **temperatura** em que o sistema gasoso está sendo estudado (**T**).

A unidade usual de volume **para os gases**, adotada em todos os textos de química é o Litro (L), mesmo sendo o m^3 = 1000L a unidade oficial SI para o volume (reveja a unidade 1).

A unidade SI de **temperatura termodinâmica** é o kelvin (K) e a de matéria é o mol e estas também são as unidades usuais para estudarmos o estado gasoso. Entretanto, várias unidades para **pressão** são usuais para o estado gasoso, como o **mmHg** (também denominada de **torr**); a atmosfera (**atm**), o **bar**; o pascal (**Pa**) e o **psi**. O Pascal (**Pa**) é a unidade do S.I. para a **pressão**. A relação para a transformação entre estas unidades é a seguinte:

1atm = 760mmHg = 760 torr = 101325 Pa

= 101,325 kPa = 1,01325 bar = 14,7 psi.

A RELAÇÃO ENTRE A PRESSÃO E O VOLUME DE UM GAS

A pressão e o volume de um gás são variáveis inversamente proporcionais, quando a quantidade de matéria (n) e a temperatura (T) são

mudam. Isto quer dizer que quando aumentamos o tamanho do recipiente onde a mesma quantidade de gás está contida em uma temperatura constante, diminuímos a pressão. Esta é a **Leis de Boyle**. A representação matemática desta está mostrada na equação 1.

$P \alpha 1/V$	**Lei de Boyle**	(1)

O símbolo α indica proporcional

É fácil constatarmos a **Lei de Boyle** no nosso cotidiano. Ao apertarmos uma bexiga de festa de aniversário, o volume da bexiga diminui e sentimo-la mais dura, pois a pressão interna aumentou.

A RELAÇÃO ENTRE O VOLUME E TEMPERATURA DE UM GAS

A temperatura tem também um papel importante nos gases. Quando aumentamos a temperatura, o volume aumenta se n e P ficarem inalterados. Esta é a **Lei de Charles**. A representação matemática desta está mostrada na equação 2

$V \alpha T$	**Lei de Charles**	(2)

O símbolo α indica proporcional

A RELAÇÃO ENTRE O NÚMERO DE MOLS E A PRESSÃO DE UM GAS

Mas, o que acontece se enchermos uma bola de futebol com mais ar, considerando que o volume desta bola fica inalterado? Mas ela fica mais dura! Na verdade, ao adicionarmos mais moléculas de ar em um volume definido e constante, aumentamos a **pressão** do gás neste recipiente. Isto indica que **a pressão é diretamente proporcional ao número de mols de gás**, quanto o volume e a temperatura permanecem inalterados e esta constatação foi feita

por **Avogadro** e é chamada de **hipótese de Avogadro**. A representação matemática desta está mostrada na equação 3

$P \alpha n$	**hipótese de Avogadro**	(3)

O símbolo α indica proporcional

A relação total entre estas variáveis pode ser representada matematicamente pela **equação dos gases perfeitos** (ideais). Onde **R** é a constante universal dos gases ideais (R= 0,082 L.atm/K.mol). A representação matemática desta está mostrada na equação 4

$P. V = n. R. T$	**equação dos gases ideais**	(4)

Esta equação 4 nos possibilita calcular facilmente qualquer uma das quatro **variáveis** P, V, T ou n (R é sempre constante!) se conhecermos três delas, usando um pouquinho de álgebra.

Exercício resolvido 7.1.

Calcule o volume de um recipiente, onde 1 mol de oxigênio (O_2) se encontra a 1 atm de pressão (pressão normal no litoral) e a uma temperatura de 0^oC (**condições normais de temperatura e pressão**, **CNTP**)? Qual o volume molar deste gás nas **condições normais ambientes de temperatura e pressão** (**CNATP**, 298,15K e 1 bar)?

Resolução:

usando a equação P.V= n.R.T, nas **CNTP**, onde: P= 1 atm; V= ?; n= 1 mol; T= 0^oC ou 273,15K; R= 0,082 L.atm/K.mol. Assim, 1. X = 1. 0,082. 273,15; x= 1. 0,082.273,15/1; x= 22,4 L.

Como 1 bar = 0,987atm, nas **CNATP** o volume de um mol de gás ideal ocupa V=n.R.T/P e então, V= 1 x 0,082 x 298,15/0,987 = 24,8L

Medidas **exatas** determinaram que o volume deste recipiente nas **CNTP** é de fato 22,414L. Esta mínima diferença ocorre devido ao fato dos gases não

serem totalmente ideais. Na verdade 1 mol de um **gás ideal** nas **CNTP** (**condições normais de temperatura e pressão**, 1atm, 0^{o}C) ocupa sempre 22,4 L e 1 mol de um gás ideal nas **CNATP** (**condições normais ambientes de temperatura e pressão**, 1bar, 25^{o}C) ocupa sempre 24,8 L.

Exercício resolvido 7.2.

Qual o volume aproximado de gás carbônico (CO_2) liberado quando 1 mol de gasolina (considere a gasolina como uma mistura isomérica de compostos de fórmula molecular C_8H_{18}) é queimada no motor de um carro? Considere o gás carbônico nas CNATP e sendo um gás ideal.

Resolução:

Inicialmente devemos escrever a equação química balanceada da combustão do octano (rever a unidade 2).

$$2\ C_8H_{18}\ +\ 25\ O_2\ \rightarrow\ 16\ CO_2\ +\ 18\ H_2O$$

Observando esta equação balanceada, concluímos que 2 mols de octano fornecem 16 mols de gás carbônico, ou seja, 1 mol de octano produz 8 mols de CO_2. 8 mols de CO_2 ocupa 8 x 24,8L = 198,4L nas CNATP.

7.2-DENSIDADE DOS GASES IDEAIS.

O conhecimento da propriedade **densidade** (**d**) de um **gás ideal** é também muito importante para o estudo da biologia. Após alguma álgebra, desnecessária de ser demonstrada matematicamente neste texto, definimos a densidade de um gás em relação a pressão (**P**) que este gás exerce no recipiente que ocupa, a massa molar (**M**) deste gás e a temperatura (**T**) que este gás está sendo submetido. A representação matemática desta está mostrada na equação 5

$$d_{gás} = P.M/R.T \quad (5)$$

Onde R é a constante universal dos gases (R= 0,082 L.atm/K.mol)

Exercício resolvido 7.3.

Qual o gás de maior densidade: o nitrogênio (N_2), o oxigênio (O_2) ou o gás carbônico (CO_2)? Como um extintor contendo CO_2 apaga o fogo de um incêndio? Considere estes gases nas CNTP (P=1atm; T=273,15).

Resolução:

Uma vez que d=P.M/R.T d_{N2}= 1 x 28 / 0.082 x 273,15= 1,26 g/L; d_{CO2}= 1 x 44 / 0,082 x 273,15= 1,96 g/L ; d_{O2}= 1 x 32 / 0.082 x 273,15= 1,42g/L.

O gás carbônico é o mais denso entre estes três gases. O ar é constituído principalmente de O_2 e N_2 e assim, o ar é mais leve que o gás carbônico.

Os extintores de incêndios de CO_2 funcional por abafamento. Quando o CO_2 é adicionado no fogo, o O_2 contido no ar, que é mais leve que o CO_2, sobe e o CO_2 fica em contato com o fogo. Como para haver combustão é necessário a existência de O_2, o fogo apaga!

EXERCÍCIO DE FIXAÇÃO 7.1

Explique porque se usa ar quente nos balões, para eles flutuarem?

EXERCÍCIO DE FIXAÇÃO 7.2

Porque o gás hélio (He) e não o gás argônio (Ar) é usado para encher os balões flutuantes, comuns nos parques de diversão ou em festas de crianças?

7.3-AS SOLUÇÕES E SUAS PROPRIEDADES

MISTURAS HOMOGÊNEAS E HETEROGÊNEAS

As substâncias puras não apresentam as mesmas propriedades físicas que as misturas de substâncias. Classificamos de **mistura homogênea** uma solução formada do soluto (constituinte minoritário na mistura) e do solvente

(constituinte majoritário na mistura) que se encontra em uma **única fase**. Por exemplo, o ar é uma mistura gasosa homogênea de aproximadamente 78% de N_2, 21% de O_2 e outros gases em pequena quantidade. Esta é uma **solução gasosa homogênea**.

A água do mar é uma mistura homogênea de água (solvente) e vários sais (solutos), entre eles existem principalmente o cloreto de sódio (sal comum). Entretanto a areia (compostos de silício do tipo SiO_2) não se dissolve com a água do mar (ainda bem, se não, não existiriam as praias!). Este e um exemplo de **mistura heterogênea**.

O conhecimento da propriedade **solubilidade** de um gás (S_g) em um líquido é muito importante para compreendermos alguns fenômenos naturais.

SOLUBILIDADE DOS GASES NOS LÍQUIDOS

A **solubilidade dos gases** (**S_g**) em líquidos depende da **pressão** (**P_g**) externa e de uma constante (k_H) sendo esta a **Lei de Henry**. A representação matemática desta está mostrada na equação 6.

$S_g = k_H \times P_g$	**Lei de Henry**	(6)

Cada gás tem uma diferente k_H, por exemplo, a k_H do O_2= $1{,}66 \times 10^{-6}$ M/mmHg .

Exercício resolvido 7.4.

Calcule a concentração molar (M) do gás Oxigênio (O_2) presente na água de dois diferentes lagos, um lago perto do litoral, onde a pressão é de 760 mmHg e em um lago localizado em um planalto, onde a pressão local seja de 685mmHg.

Resolução:

Aplicando a equação $S_g = k_H \times P_g$ para o lago no litoral, temos: $S = 1{,}66 \times 10^{-6}$ M/mmHg x 760 mmHg = $1261{,}6 \times 10^{-6}$ ou $1{,}26 \times 10^{-3}$ ou 0,00126M

No lago localizado no planalto temos S_g = 1,66 x 10^{-6} M/mmHg x 685 mmHg = 1137,1x 10^{-6} ou 1,14 x 10^{-3} ou 0,00114M. Note que a **concentração de oxigênio na água em maiores pressões é maior.**

EXERCÍCIOS DE FIXAÇÃO 7.5.

A água mineral gaseificada é feita pelo engarrafamento da água sobre pressão forte de gás carbônico (CO_2). Porque ocorre liberação rápida de gás carbônico, quando abrimos uma garrafa de água mineral gasosa?

DEFINIÇÃO DE PROPRIEDADES COLIGATIVAS

A modificação das propriedades físicas, como o **ponto de ebulição**, **ponto de congelamento**, e **pressão osmótica**, pela adição de solutos à solventes, é definida como as **propriedades coligativas** solvente-soluto. O estudo da **osmose**, por exemplo, tem um papel decisivo na compreensão do funcionamento físico-químico das células e dos organismos vivos e, por isto, neste capítulo nos restringiremos de estudar a **pressão osmótica**.

As **propriedades Coligativas** são propriedades físicas que são alteradas pela adição de solutos em um solvente. Elas dependem unicamente da **quantidade de moléculas do soluto (ou uma mistura de solutos) em relação a quantidade de moléculas do solvente.**

MOLALIDADE

Estudamos na unidade 5 algumas formas de expressarmos a concentração de uma solução. Todas elas relacionam-se entre a quantidade do soluto e a quantidade da solução. Entretanto, **no estudo das propriedades coligativas, necessita-se relacionar a quantidade do soluto (ou mistura de solutos) com a quantidade de solvente.**

Assim necessitamos conhecer uma outra forma de expressarmos a concentração. Chamamos de **molalidade (*m*), a relação entre o número de**

mols (n) do soluto por quilograma de solvente. A representação matemática desta está mostrada na equação 7

***m* (soluto) = n (soluto)/ kg (solvente)**	(7)

Note que mola**l**idade (representamos com uma letra *m* em minúsculo e em itálico) é diferente de mola**r**idade (M), pois como vimos na unidade 6, a mola**r**idade é a relação do número de moles do soluto por litro da solução.

E fácil entender a diferença entre mola**l**idade e mola**r**idade. Por exemplo, uma solução aquosa 1 *m* (pronuncia-se um molal) de glicose ($C_6H_{12}O_6$, massa molar = 180 g/mol) deve conter 180g de glicose (1 mol) misturado com 1kg de água (= 1L pois a $d_{água}$=1g/mL ou 1kg/L). Entretanto, como toda matéria ocupa espaço (volume), se misturarmos 180g de glicose mais 1L de água, teremos um volume bem maior que 1L de solução, e notamos que as unidades molalidade (m) e molaridade (M) são diferentes e devem ser usadas em momentos oportunos.

Exercício resolvido 7.6.

Qual a molalidade (*m*) de uma solução preparada pela mistura de 50g de sacarose (açúcar comum, $C_{12}H_{22}O_{11}$) em 500 mL de água?

Resolução.

O mol da sacarose pesa 342g ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Como o número de mols é igual a relação entre a massa dividida pela massa molar, n=m/mol;então: n=50g/342g.mol^{-1} ou n=0,146 . A sacarose é o soluto, e a água é o solvente. 500mL de água = 500g de água = 0,5kg de água (pois d $_{água}$= 1kg/L). Sabendo que temos 0,146moles de sacarose misturada com 0,5kg de água e *m* = n (soluto)/ kg (solvente);

0,146 mols----------0,5kg
x mols----------1,0kg

X = 0,146 x 1,0/ 0,5 = 0,292 mols por kg de água ou 0,292 *m*

FRAÇÃO MOLAR E PORCENTAGEM EM MASSA

Como uma solução pode ser composta de mistura de vários solutos (constituintes minoritários da solução) em um dado solvente (constituinte majoritário na solução), é conveniente relacionarmos as quantidades relativas de todos estes solutos.

Chama-se de **fração molar** de um dos componentes (X_A) de uma mistura, a divisão entre o número de mols deste componente (n_A) e o somatório do número de mols de todos os componentes da mistura (incluindo n_A). A representação matemática desta está mostrada na equação 8.

$$\mathbf{X_A = n_A / \ n_A \ x \ n_B \ x \ n_C \ x \ ...} \qquad (8)$$

Chama-se de **porcentagem em massa** de um dos componentes (% massa $\mathbf{m_A}$) de uma mistura, a divisão entre a massa deste componente ($\mathbf{\%m_A}$) e o somatório do número das massas de todos os componentes da mistura (incluindo $\mathbf{m_A}$). A representação matemática desta está mostrada na equação 9.

$$\mathbf{\%m_A = [\ m_A / \ m_A \ x \ m_B \ x \ m_C \ x \ ...] \ x \ 100} \qquad (9)$$

DIFUSÃO E EFUSÃO DE GASES

Quando um gás está confinado em um recipiente e abrimos este frasco, as moléculas deste gás migram para fora do frasco, até ocuparem todo o novo recipiente, sendo este processo chamado de **difusão**.

Um exemplo ruim da difusão é o cheiro da fumaça dos cigarros em ambientes fechados, que tornam todo o ambiente com odor desagradável e sendo prejudicial à saúde para os fumantes, e ainda obrigando os não fumantes a se tornarem fumantes passivos!

Quando dois ambientes estão ligados (por uma porta, por exemplo) o cheiro do cigarro não fica restrito no ambiente do fumante e ocorre a **efusão** destes gases do **ambiente mais concentrado** de moléculas expelidas pelo

cigarro, para o ambiente menos concentrado, até que todos os dois ambientes tenham a mesma quantidade de gases. Então, esta “história” de local para fumante e não fumante em um mesmo ambiente não faz o menor sentido. O que importa realmente é não fumar em lugar fechado!

OSMOSE

Entre as **propriedades coligativas**, o entendimento do fenômeno da **osmose** é um dos mais importantes para o conhecimento do funcionamento dos organismos vivos.

A **osmose** é um **tipo de efusão** também ocorre nas **soluções líquido-sólido**. O princípio é muito semelhante aos dos gases.

As moléculas da água em uma solução mais diluída (**meio hipotônico**) tende a migrar por uma **membrana semipermeável** para a parte mais concentrada (**meio hipertônico**) até que as duas partes da solução fiquem nas mesmas concentrações de solutos (**meio isotônico**), atingindo o equilíbrio entre as concentrações.

Na figura 7.1, note atentamente que antes da osmose começar (início) representamos o lado **hipotônico** com 9 mols de água para 3 mols de íon Na^+ e 3 mols de íon Cl^-, o que totaliza 6 mols de íons. A relação entre mols de água e mols de solutos iônicos é 9/6. No lado **hipertônico**, representamos 3 mols de água para 6 mols de íons, o que representa uma relação entre mols de água e mols de solutos iônicos é 3/6. Assim, *o* **lado hipotônico tem mais água que íons e por isto está mais diluído.** Com a migração de moléculas de água do meio hipotônico para o meio hipertônico, a relação entre mols de água e mols de solutos iônicos é a mesma (6/6) e a solução isotônica atinge o **equilíbrio**.

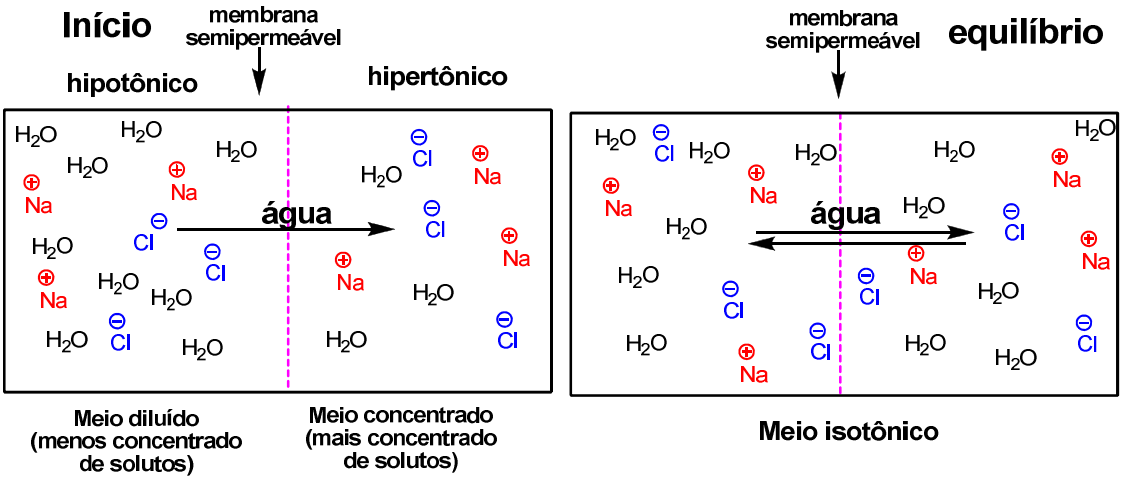


Figura 7.1. Representação de um processo de osmose.

Resta-nos uma pergunta: porque as moléculas de água e não os íons são as que migram, para atingir o equilíbrio das concentrações? A resposta esta na **estrutura da membrana semipermeável**. Ela normalmente é estruturada para ter a porosidade do tamanho adequado (como um filtro) que permita que moléculas pequenas (como as da água) possam transitar livremente entre os dois lados da membrana, mas não permite que que moléculas maiores (ou os íons) possam ultrapassar esta membrana.

Vejamos o exemplo dos glóbulos vermelhos do sangue. Em alguns casos, quando estamos muito desidratados, necessitamos de receber **soro fisiológico** diretamente na veia. Este soro é uma solução aquosa com 0,9% p/v de cloreto de sódio. Não podemos ser hidratados diretamente na veia com água pura ou com concentrações maiores que 0,9% p/v de NaCl aquoso. O soro fisiológico é uma **solução isotônica**, ou seja, possui a mesma quantidade de íons (Na^+ e Cl^-) que existe no sangue. Neste meio, a **pressão osmótica** (relativa à quantidade de soluto na solução) do sangue é a mesma do soro fisiológico e a quantidade de moléculas de água que entram na célula é a mesma quantidade de moléculas que saem dela. O volume intracelular não varia.

Entretanto, se inserirmos água pura diretamente no sangue (um meio hipotônico), haverá migração de água para o interior da célula até atingir o **equilíbrio osmótico**, aumentando o volume celular e consequentemente ruptura da membrana celular, levando a morte da célula (e do indivíduo!). Por

outro lado, se inserirmos uma solução mais concentrada que 0,9% de NaCl (solução hipertônica), haverá migração de moléculas de água do interior da célula para fora da célula até atingir o **equilíbrio osmótico**. A célula "murcha" e o indivíduo também morre!

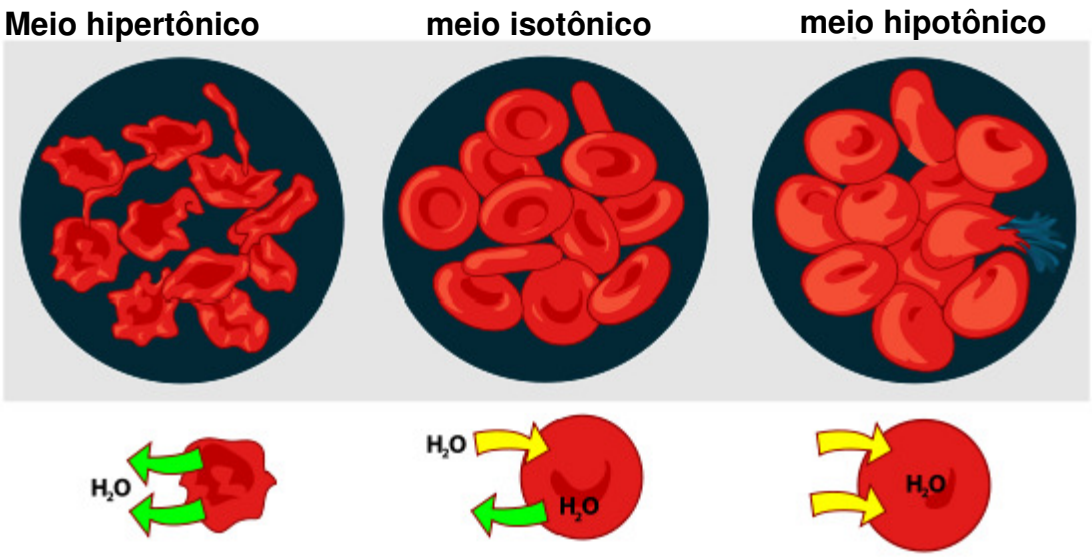


Figura 7.2. Representação de um processo de osmose nos glóbulos vermelhos. http://pt.wikipedia.org/wiki/Press%C3%A3o_osm%C3%B3tica

EXERCÍCIO DE FIXAÇÃO 7.1.

Porque um peixe de água doce não pode viver no mar e o peixe do mar não vive no rio? Tente explicar usando seu conhecimento de pressão osmótica.

UNIDADE 8. QUIMICA ORGÂNICA: REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS E FUNÇÕES QUÍMICAS.

A natureza é composta de muitos elementos químicos, subdivididos em dezoito **grupos** da tabela periódica, que apresentam em geral, propriedades semelhantes. Entre esta enorme quantidade de átomos, a biodiversidade é composta principalmente da combinação entre poucos tipos de átomos diferentes, sendo eles: C, H, O, N, P, S (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre).

*O objetivo da **química orgânica** é estudar as substâncias formadas entre átomos de **carbono** e as combinações possíveis entre ele com outros elementos químicos.*

Os mais de 20 milhões de compostos orgânicos conhecidos podem ser obtidos ou de **fontes naturais** (como as plantas, fungos, animais) ou podem ser preparados **artificialmente em laboratórios**.

PORQUE O CARBONO?

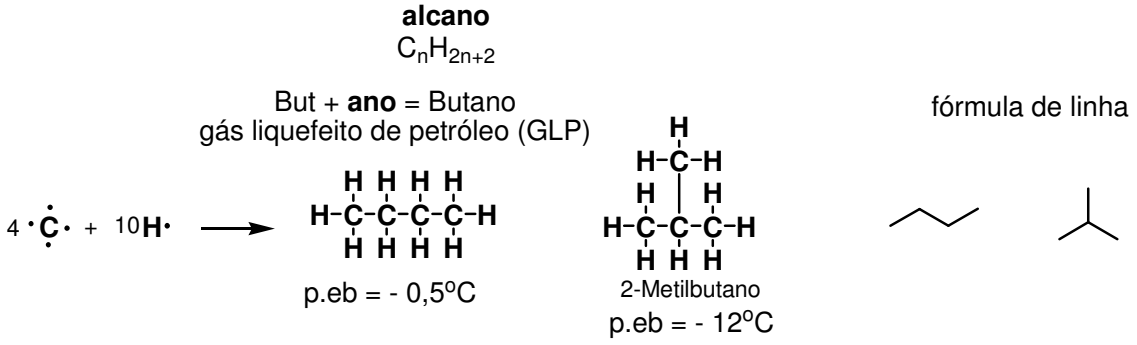
Mas, por que a estrutura do carbono é tão especial para existir uma área somente para estudar a química deste elemento? Porque o carbono consegue fazer tantos compostos diferentes e ter um papel de destaque na natureza? O que o carbono tem que os outros não têm?

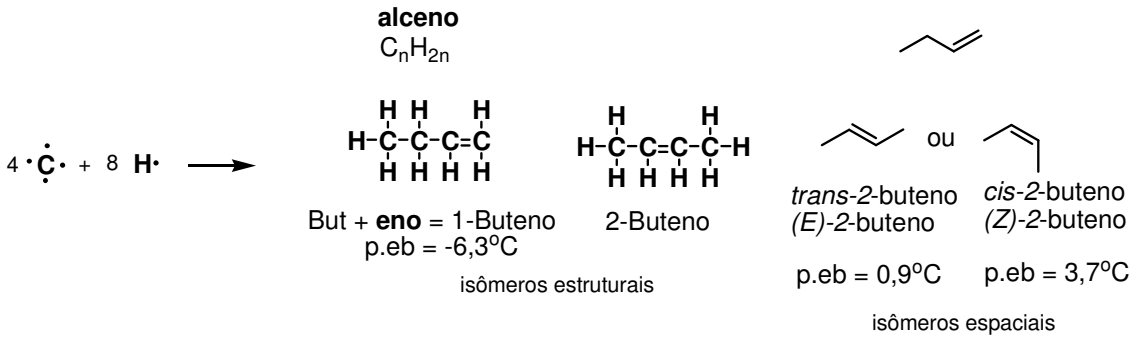
A resposta está, em parte, na possibilidade do carbono fazer 4 ligações covalentes fortes (ΔH_{C-C}=348 kJ/mol, compare com a ligação Si-Si ΔH_{Si-Si}=222 kJ/mol), sendo estáveis o suficiente para resistir a degradações do meio biológico. A valência também explica a possibilidade do carbono fazer cadeias carbônicas lineares ou ramificadas (como 2-Metilbutano), ligações duplas e simples (Buteno e no Butino). A possibilidade de formação de isômeros estruturais e espaciais torna os arranjos quase ilimitados! A força da ligação covalente entre o carbono e outros átomos como o hidrogênio (ΔH_{C-H}=414 kJ/mol, ΔH_{Si-H}=318 kJ/mol), o oxigênio e muitos outros (consulte a tabela 4.1

da unidade 4) conduz a formação de inúmeras **funções químicas** , que têm semelhantes propriedades físicas e químicas entre si.

Classificamos como **hidrocarbonetos**, os compostos constituídos unicamente por átomos de carbono e hidrogênio.

Os **alcanos** são constituídos somente de ligações simples entre carbonos, os **alcenos** (com ligações duplas CC) e os **alcinos** (com ligações triplas CC). Os hidrocarbonetos aromáticos (como **benzeno,** C_6H_6) apresentam ligações duplas e simples alternadas e apresentam uma alta **estabilidade termodinâmica**. Os hidrocarbonetos são obtidos principalmente de combustíveis fósseis como o petróleo (figura 8.1).





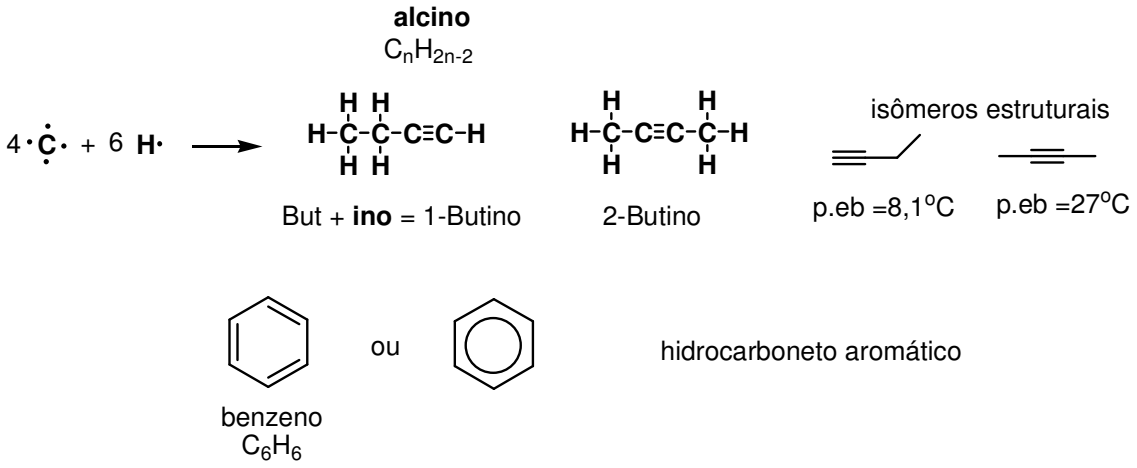


Figura 8.1. Algumas classes de hidrocarbonetos.

Os compostos Heterocíclicos (hetero=diferente de carbono, cíclicos= formam anéis, logo anéis formados de carbono e de pelo menos um átomo diferente do carbono) são muito importantes para a vida. As bases nitrogenadas, adenina, guanina, citosina e timina fazem parte da constituição do ácido desoxirribonucleico (DNA) figura 8.2.

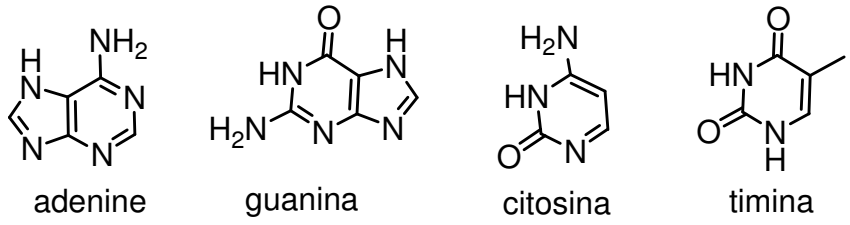


Figura 8.2. Bases nitrogenadas formadoras do DNA.

REPRESENTAÇÃO DAS ESTRUTURAS QUÍMICAS ORGÂNICAS

Existem várias formas de **representarmos** uma substância orgânica. Conhecer as diferentes formas de **notações químicas** nos torna aptos a compreender a "linguagem" dos químicos orgânicos, sendo este o ponto de partida para a leitura de um livro moderno ou de um artigo científico atual neste domínio da ciência. Observe a seguir na figura 8.3, algumas das diversas

moléculas orgânicas naturais escritas em suas representações de linha (a mais atual e usual).

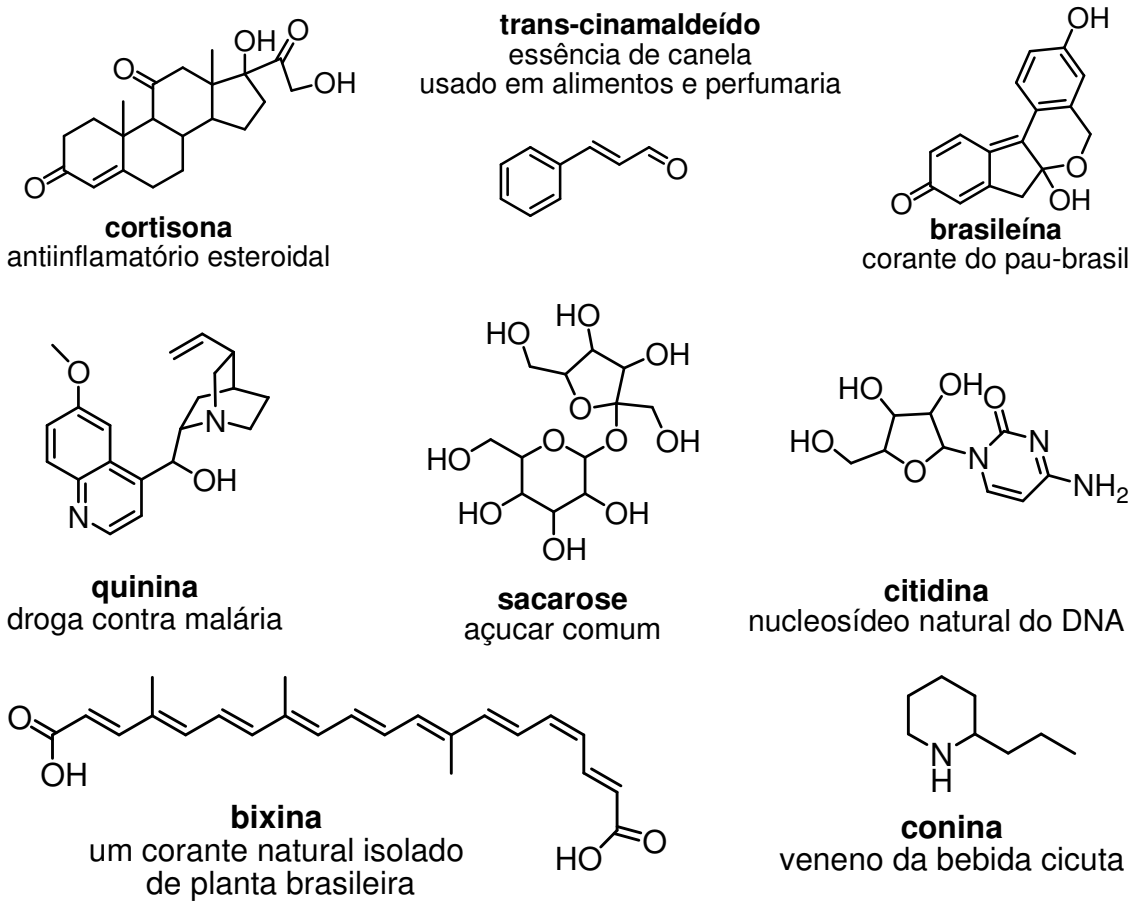


Figura 8.3. Produtos naturais representados em fórmulas de linha.

Seria esperado que, neste estágio do aprendizado, você ainda não esteja entendendo muito este tipo de **representação de linha**, normalmente não apresentada no ensino médio (onde estão os carbonos? Onde estão os hidrogênios?).

Entretanto, esta é a linguagem vigente e compreender exatamente o que estas “linhas” representam é fundamental para estudar bioquímica, biofísica e todas as matérias relacionadas com a química orgânica.

COMPREENDENDO AS REPRESENTAÇÕES QUÍMICAS

Antes de iniciarmos nossa discussão sobre as representações químicas, apenas um lembrete esquemático sobre **a valência dos átomos não metálicos do primeiro e segundo período da tabela periódica**, mostrada na figura 8.4.

monovalente	divalente	trivalente	tetravalente
H, F	**Be, O**	**B, N**	**C**

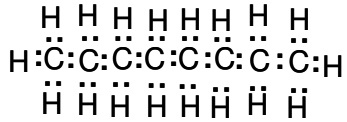
valência dos átomos do primeiro e segundo períodos, em moléculas neutras

Figura 8.4. Valência dos átomos do primeiro e segundo período da tabela periódica dos elementos.

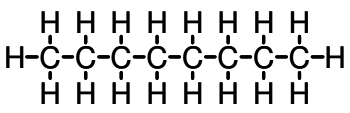
Vamos iniciar com o exemplo, mostrado na figura 8.5 . Na primeira seqüência desta figura, mostra-se o **octano** (C_8H_{18}), um dos componentes da gasolina, que é um hidrocarboneto fóssil extraído do petróleo e classificado como um **alcano**. Os alcanos têm fórmula geral C_nH_{2n+2} (pesquise a nomenclatura básica dos hidrocarbonetos no sítio da internet http://web.rcts.pt/luisperna/pdf/nomen_org1.pdf)

Representações Químicas para o Octano

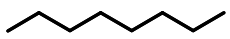
C_8H_{18} (C_nH_{2n+2})



Estrutura de Lewis



Estrutura de Kekulé

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ 

Fórmula condensada Representação de Linha

Figura 8.5. Representações químicas para o octano.

Com o uso das **estruturas de Lewis**, evidenciamos todos os átomos envolvidos na molécula, bem como os elétrons da camada de valência.

Na estrutura de **Kekulé** ou **fórmula de traços**, todos os átomos continuam em evidência, mas, **cada par de elétrons envolvido em uma ligação covalente fica representado por um traço**. Note que esta representação já é uma simplificação, em relação a fórmula de pontos, facilitando a escrita da estrutura do octano.

Na **fórmula condensada**, omitimos os traços e **condensamos** todos os átomos pertencentes à molécula. Note que o número de átomos de hidrogênios ligados a cada carbono encontra-se subscrito, após o H (hidrogênio). Esta maneira de escrever poupa-nos um significativo trabalho na representação molecular, quando comparadas com as duas formas anteriores.

Na **fórmula de linha** temos a maior simplificação existente para representar moléculas. Nesta, **os átomos de carbono e os de hidrogênio ligados ao carbono não são jamais escritos explicitamente (entretanto eles estão lá!)**. Cada ponto no final da estrutura final ou vértice representa um carbono (figura 8.6).

Assim, existem no octano, dois pontos externos (carbonos primários) e seis vértices (carbonos secundários), totalizando oito carbonos. E os hidrogênios? Bom..., os hidrogênios também não são representados explicitamente, mas, considerando que o carbono faz quatro ligações covalentes com outros átomos, concluímos: o primeiro ponto (**um carbono**, acompanhe sempre esta discussão vendo a figura 8.6) está ligado somente com um outro carbono, faltando 3H para este ficar com quatro ligações.

O segundo carbono (**um vértice**, acompanhe sempre esta discussão vendo a figura 8.6) está ligado a dois carbonos (para a esquerda e para a direita, carbono secundário, figura 8.6) e concluímos que ele está também ligado a dois hidrogênios, para completar suas quatro ligações.

É assim em todos os **carbonos em vértices** até o último carbono, que é um carbono primário, representado por um ponto.

Note que este tipo de representação simplifica de forma impressionante o trabalho de escrever moléculas orgânicas complexas!

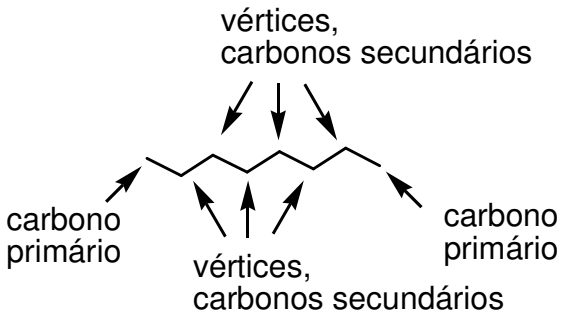


Figura 8.6. Indicação de carbonos na representação de linha.

Nos exemplos subseqüentes destacamos o cicloexano (um **cicloalcano**, fórmula geral C_nH_{2n}), um **alceno** (But-2-eno) e dois **alcinos** (Pent-2-ino ou 2-Pentino e o But-1-ino ou 1-Butino (figura 8.7), sendo que estas duas variações de nomenclatura são aceitas).

Fica clara a grande simplificação na escrita do cicloexano na fórmula de linha, onde todos os carbonos são representados como pontos em vértices (carbonos secundários), sendo as ligações C-C as arestas do hexágono regular. No caso dos alquenos, o segundo carbono evidencia a presença de uma ligação simples com um grupo substituinte metila (CH_3) e uma ligação dupla com um metileno (CH_2), que podemos considerar como se fossem "três ligações". Desta maneira, neste segundo carbono tem que existir mais um hidrogênio, que está "camuflado" na fórmula de linha e evidenciado na fórmula de traço.

O caso que normalmente conduz a alguma confusão e devemos tomar algum cuidado, é o caso com os alcinos. Note que diferentemente dos alcanos e alquenos, onde escrevemos as suas fórmulas de linha em "zig-zag" evidenciando todos os vértices (carbonos), nos alquinos isto não acontece. Devido à questão referente à sua geometria linear, os dois átomos de carbono que fazem a ligação tripla e os átomos ligados antes e depois destes carbonos (totalizando quatro átomos subseqüentes), encontram-se na mesma linha, num ângulo de 180º, e desta forma os vértices desaparecem (mas os carbonos estão lá e têm que ser contados!). Não podemos desconsiderar também, o

átomo de hidrogênio ligado a um alcino terminal, como no 1-Butino. Ele não "aparece" na fórmula de linha, mais está lá, e deve ser contado.

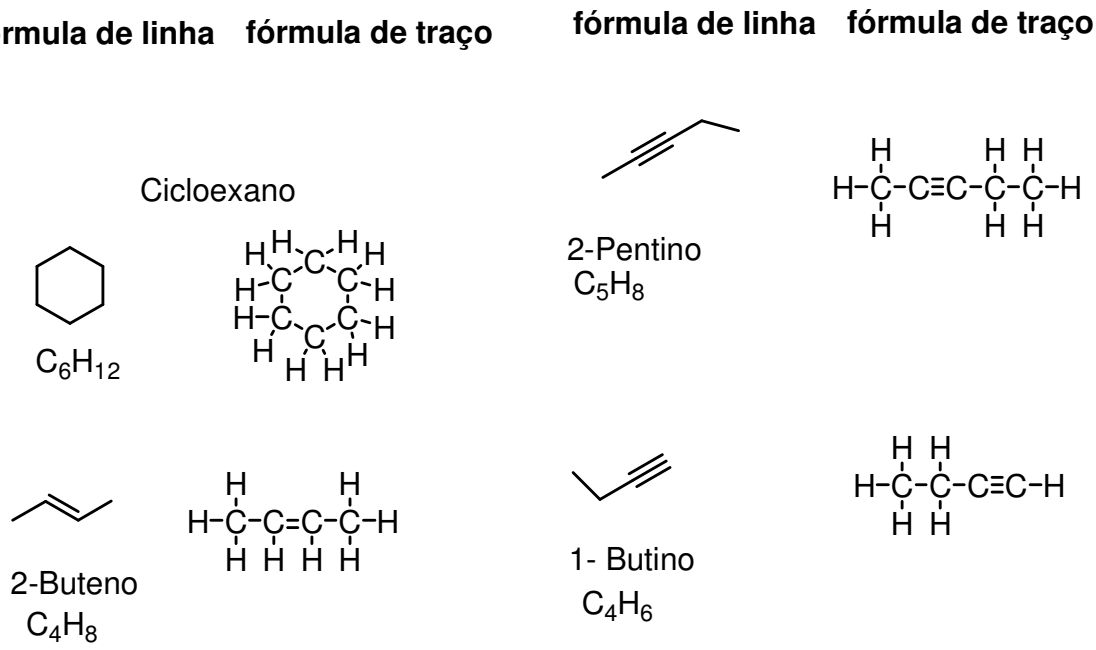
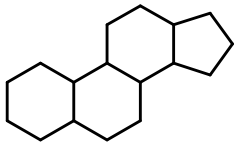


Figura 8.7. Notações químicas de hidrocarbonetos.

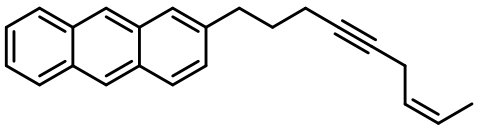
Exercício resolvido 8.1.

Escreva a fórmula molecular dos seguintes hidrocarbonetos.



ciclopentanoperidrofenantreno

Resposta: $C_{17}H_{28}$



Resposta: $C_{23}H_{22}$

Escrevemos fórmulas de linha para substâncias orgânicas contendo átomos diferentes de carbono e hidrogênio da mesma maneira que discorremos anteriormente para os hidrocarbonetos.

Alguns cuidados devem ser, porém tomados. Por exemplo, na fórmula de linha jamais escrevemos o hidrogênio ligado ao carbono. Assim, o **grupo funcional carbonila** (C=O) de um **aldeído** como o butanal (C_4H_8O, butano-

o+al = Butanal, pesquise a nomenclatura de compostos orgânicos no sítio http://www.fabianoraco.oi.com.br/download/apostilas/ensinomedio/teoria_23_nomenclatura_organica.pdf) é escrito como mostrado a seguir. O Hidrogênio ligado ao carbono da carbonila do aldeído não está assinalado, mas não podemos esquecer que ela está lá! Entretanto, escrevemos os átomos de hidrogênio ligados a outros átomos diferentes do C, como no **grupo funcional hidroxila** (OH) no butanol (**função química álcool**) e no **grupo funcional amino** (NH_2) na butilamina (**função química amina**).

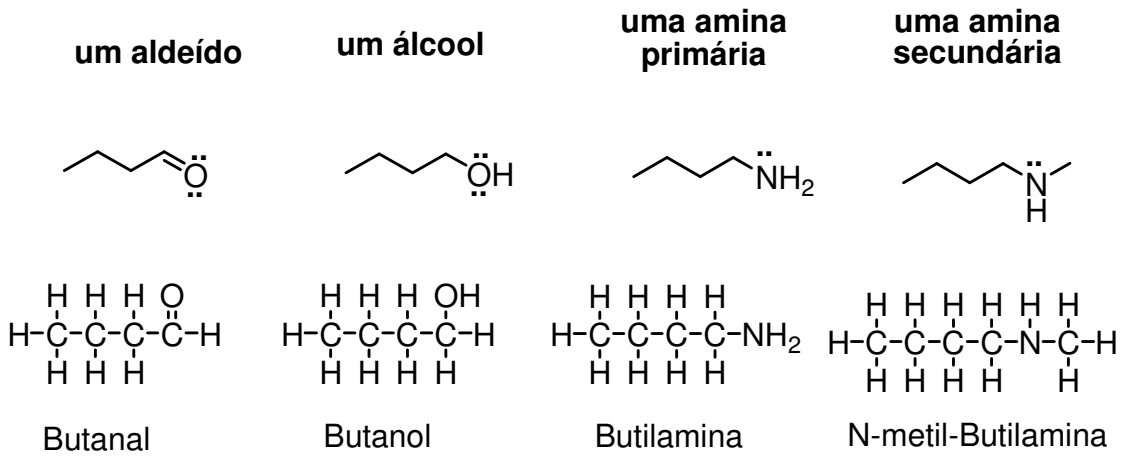
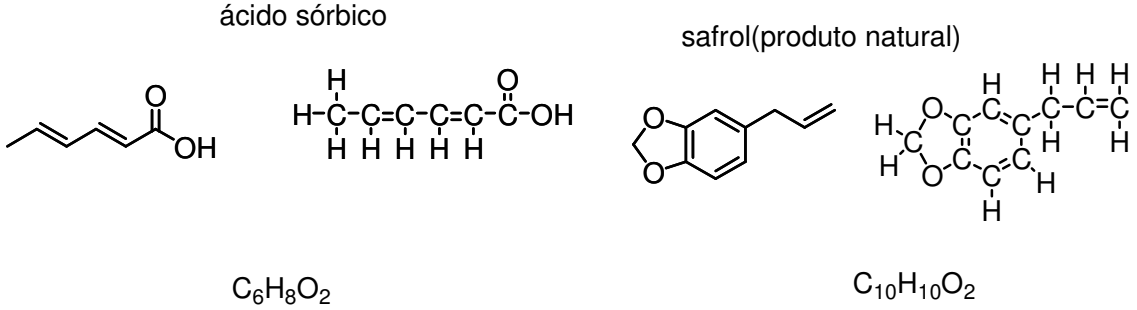


Figura 8.8. Representações químicas de algumas classes de compostos orgânicos.

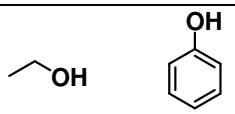
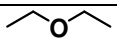
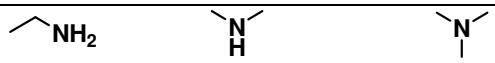
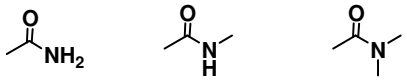
Exercício resolvido 8.2.

Observe a figura e tente escrever a fórmula molecular destes compostos. Consulte a resposta e confira se está aprendendo esta temática.



As propriedades físicas e químicas de um composto orgânico dependem muito do **grupo funcional** que classifica estes compostos em **funções químicas**. Mostramos na tabela 8.1 alguns grupos funcionais, suas correspondentes classes de funções químicas e alguns exemplos.

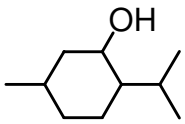
Tabela 8.1. Alguns grupos funcionais, suas correspondentes classes de funções químicas e alguns exemplos

Grupo funcional	**Função química**	**Exemplos**
R-**OH**	Álcool ou fenol	 Etanol Fenol
R-**O**-R	Éter	 Éter dietílico
R-**NH_2**, R_2**NH**; R_3**N**	Amina	 Etanamina dimetilamina trimetilamina
R-**CO**-R'	Cetona	Acetona dimetilcetona
R-**CHO**	Aldeído	Etanal
R-**COOH**	Ácido carboxílico	ácido benzóico ácido etanóico ácido acético
R-**CO_2R'**	Éster	acetato de metila
R-**$CONH_2$**, R-**CONHR'**, R-**CONR'$_2$**	Amida	 Etanamida N-metil-Etanamida N,N-dimetil-Etanamida

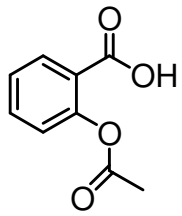
Um grande número de compostos orgânicos são **polifuncionais**. Isto quer dizer que este composto apresenta mais de uma função química na sua estrutura. Por exemplo, a aspirina (AAS), escrita no exercício a seguir, apresentam as funções ácido carboxílico e Éster.

EXERCÍCIO DE FIXAÇÃO 8.1.

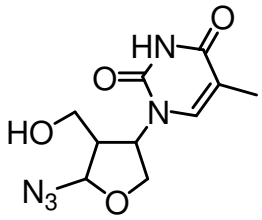
Observe a figura e tente escrever a fórmula molecular destes compostos. Assinale (circulando) as funções químicas ácido carboxílico e éster na aspirina.



mentol
sabor artificial de limão ou laranja



AAS (aspirina)
anti-inflamatório e antipirético

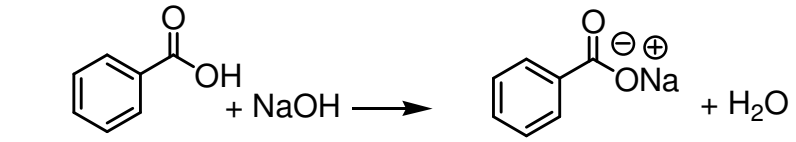


zidovudina, AZT
combate ao virus da AIDS

PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

As propriedades físicas dos compostos orgânicos, como o ponto de ebulição, de fusão e a solubilidade, dependem muito do tipo de **ligação intermolecular** (forças que unem as moléculas, estudado na unidade 4) e do **massa molar**.

A **reatividade química** depende muito dos **grupos funcionais** presentes na molécula. Por exemplo, o ácido benzóico reage rapidamente com a base hidróxido de sódio (NaOH), conduzindo ao sal benzoato de sódio e água (veja na figura 8.9). Esta é uma propriedade química dos ácidos carboxílicos. Esta reação torna o ácido benzóico, que é insolúvel em água (mesmo o ácido carboxílico sendo uma função polar, anel aromático é apolar e torna a molécula toda insolúvel na água) no benzoato de sódio, que é um **sal iônico** e consequentemente muito solúvel em água.

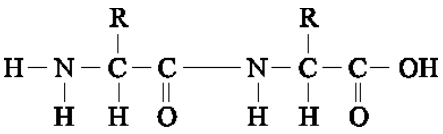


ácido benzóico
insolúvel em água

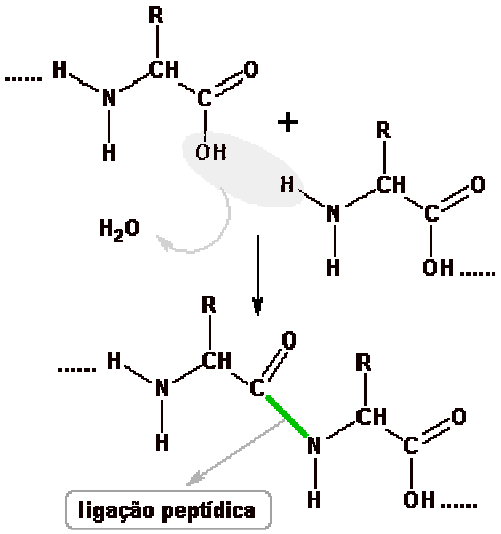
benzoato de sódio
solúvel em água

Figura 8.9. Reação do ácido benzóico com hidróxido de sódio.

A função química **ácida carboxílico** de um **aminoácido** reage com a função química amina de outro aminoácido, formando um **dipeptídeo**. A ligação química entre estes dois aminoácidos chama-se **ligação peptídica** e esta é fundamental para a existência da vida, sendo estas as ligações que formam as **proteínas**! Este assunto será discutido no capítulo correspondente a disciplina de bioquímica.



Dipeptídeo



Existem outros temas muito importantes a serem estudados pelo futuro biólogo. Na verdade, espero que estes temas abordados nos 8 módulos sejam somente um incentivo para seu aprendizado na fascinante área da química. O conhecimento está com você! Seja na busca de sítios confiáveis em química (as publicadas pelas universidades federais são confiáveis), ou no aprofundamento pela leitura de livros texto. Muito obrigado pela atenção e espero realmente que este seu aprendizado lhe abra portas para os novos conhecimentos da biologia.